

UNIVERSITÉ DU QUÉBEC À MONTRÉAL

TRAÇAGE ISOTOPIQUE DES SOURCES ET PROCESSUS
RÉGISSANT LE BUDGET DU SOUFRE DANS LES
AÉROSOLS (PM₁₀) URBAINS :
LES EXEMPLES DE PARIS ET MONTRÉAL

THÈSE
PRÉSENTÉE
COMME EXIGENCE PARTIELLE
DU DOCTORAT EN SCIENCES DE LA TERRE
ET DE L'ATMOSPHÈRE

PAR
DAVID AU YANG

SEPTEMBRE 2017

UNIVERSITÉ DU QUÉBEC À MONTRÉAL
Service des bibliothèques

Avertissement

La diffusion de cette thèse se fait dans le respect des droits de son auteur, qui a signé le formulaire *Autorisation de reproduire et de diffuser un travail de recherche de cycles supérieurs* (SDU-522 – Rév.07-2011). Cette autorisation stipule que «conformément à l'article 11 du Règlement no 8 des études de cycles supérieurs, [l'auteur] concède à l'Université du Québec à Montréal une licence non exclusive d'utilisation et de publication de la totalité ou d'une partie importante de [son] travail de recherche pour des fins pédagogiques et non commerciales. Plus précisément, [l'auteur] autorise l'Université du Québec à Montréal à reproduire, diffuser, prêter, distribuer ou vendre des copies de [son] travail de recherche à des fins non commerciales sur quelque support que ce soit, y compris l'Internet. Cette licence et cette autorisation n'entraînent pas une renonciation de [la] part [de l'auteur] à [ses] droits moraux ni à [ses] droits de propriété intellectuelle. Sauf entente contraire, [l'auteur] conserve la liberté de diffuser et de commercialiser ou non ce travail dont [il] possède un exemplaire.»

REMERCIEMENTS

Après trois années et demie de thèse, je souhaiterais remercier toutes les personnes qui m'ont accompagnées de près ou de loin dans cette aventure.

En premier lieu, je souhaiterais remercier les membres de jury qui ont accepté de juger ce travail : James Farquhar et Sophie Szopa, mes rapporteurs, ainsi que Daniele Pinti et Rémi Losno, mes examinateurs.

Je ne remercierai jamais assez mes directeurs qui sont devenus mes pères scientifiques et qui ont tous fait preuve d'une humanité rarissime. J'ai plus qu'apprécié partager cette aventure avec vous!

Et parce qu'il faut bien commencer, je souhaiterais d'abord remercier Bos! Un énorme merci pour avoir rejoint cette direction, mais également de cet accueil chaleureux à McGill et de m'avoir ouvert ton laboratoire et de m'avoir intégré dans ton équipe!! Merci de m'avoir fait découvrir les joies du Peepshow en réfléchissant de manière poussée à nos sujets dans une ambiance décontractée!

David! Aaaaah Chef! Je ne te remercierai jamais assez pour ce séjour à l'UQAM qui restera une de mes meilleures expériences tant scientifiques qu'humaines! Merci d'avoir été présent à tout instant, et pour les réponses par mail, corrections quasi instantanées et à toute heure! À croire que tu ne dors jamais! Merci de m'avoir laissé avancer comme je le voulais, tout en m'aidant avec des analyses complémentaires! Et bien que tu sois toujours à court d'argent (:)), merci d'avoir toujours financé ce qu'il fallait! Merci pour toutes les discussions tant scientifiques qu'humaines, et de la patience que tu as eue à mon égard.

Pierre! Tout a commencé avec toi alors il semble logique que je te remercie en dernier! Merci de m'avoir proposé ce sujet, de m'avoir fait confiance pendant

toute cette période, et ce depuis mon stage de M1 sous ta direction ! Merci pour ta disponibilité, ta bonne humeur, mais également tes blagues ! Merci pour ta patience, ta pédagogie et surtout de ton humilité ! Merci de m'avoir fait partager ton expertise en isotopie, de m'avoir aidé à avancer dans mes réflexions (« ... mais tu vois bien que ça ne fonctionne pas comme ça ; et tu as pensé à faire ça ? ») ! Tout semble si simple avec toi même, les concepts les plus durs ! Tu es une vraie source de motivation, j'en ressors plus épanoui après chacune de nos discussions ! Merci de m'avoir laissé également avancer comme je le voulais tout en suivant mon travail ! Merci d'avoir créé une atmosphère propice au travail dans le laboratoire, pour cette cohésion, d'avoir initié les Reading group ! Merci également pour les discussions tant scientifique et humaine !

Un énorme merci ensuite aux membres de mon comité de suivi et collègues qui m'ont tellement apporté et aidés dans la réflexion ! Karine !! Merci d'avoir toujours été présente et d'être aussi motivée ! Ta porte ainsi que les salles de manip au LISA ont toujours été ouvertes ! Merci pour ces discussions et de ton expertise ! Merci à Rémi également ! Les discussions étaient des plus intéressantes ! Merci pour ton enthousiasme et de m'avoir ouvert les portes de ton lab !

Je souhaiterais remercier ensuite Diane, Véronique, Martin, et Olivier de la ville de Montréal, sans qui cette thèse n'aurait pas été possible ! Merci d'avoir collaboré avec nous sur ce sujet et de nous avoir donné les filtres d'aérosols sur lesquels j'ai pu effectuer les analyses.

Je souhaiterais ensuite remercier l'ensemble de l'équipe de l'école doctorale à l'IPGP avec une spéciale dédicace pour Laure et Prisca, mais également le service du personnel de l'IPG et particulièrement Martine et Audrey, sans qui la cotutelle aurait été réellement difficile ! Merci pour cette aide précieuse que vous m'avez fournie pour tout ce qui était administratif !

Un grand merci aux différents membres du LGIS avec tout d'abord les chercheurs : Pierre A, Mag A, Isabelle, Vincent, Mag B, Cyril, Wafa! Merci d'être vous et d'avoir créé cette atmosphère dans laquelle il est si bon d'y travailler, de votre disponibilité et de votre gentillesse! Ensuite viennent quelques personnes indispensables au bon fonctionnement du LGIS et qu'on ne remercie pas assez : les ingé! Guillaume, merci pour ton aide, ta disponibilité, ta sympathie, et ta patience pour m'avoir éduqué sur le spectro et tous les problèmes techniques liés! Merci à Nelly, celle qui sait parler au spectro, pour ta gentillesse et ta patience! Merci à Jean-Jacques pour ta disponibilité ta gentillesse et ta disponibilité! GEGé et Carine aussi!! Merci pour votre sympathie et votre aide quand j'en avais besoin et de vos conseils précieux!

Parce que la thèse est une aventure également humaine, merci aux personnes qui ont contribué à ce que cette dernière soit des plus agréables! À l'ensemble des personnes que j'ai pu rencontrer à Montréal et qui ont fait que ce séjour se soit déroulé parfaitement : Mathilde la négresse, Vincent Bernard. Les soirées Pizza Ben ne seront pas oubliées! Peter, Ichiko, Marcus, Hao, Jesse, Malcolm, Tim, Sarah à McGill et enfin...les gens de l'UQAM! Merci d'abord aux membres du GEOTOP, Andre, Sandrine, JF, Bassam, Ross, Julien etc et mais également à l'équipe de David pour cet accueil, pour cet esprit d'équipe et d'entraide : Gene, Vicqui, Romain, Laetitia, Jessica, Pierre T, Alice et Marjo (coucouuuuuuu)! Nos réunions d'équipe resteront gravées! Merci à mes co-bureaux du PK-7540 (MC je ne t'oublie pas!) qui ont dû subir mes choix musicaux, vous étiez formidables, et bien indulgents vis-à-vis de ma musique! Je vous en aurai bien fait voir! Cherry cherry boum boum! Je n'oublie pas les autres docs et étudiants sans qui les pauses café auraient été bien plates : Nico R (ma couuuuuuillle), Coco, Pau, Mo, Hugo, PM, James, MC, Aurélie, Sophie, Elise, Jade, Camille (bon j'avoue que je bouge un peu la tête quand je parle), Cynthia, Estelle, Gigi, Jess, Francissou, Ming Ming,

Simon, Aristide, Alison, et tous les autres que j'ai pu oublié ! Merci à Julie, Rémi et Antoine de Montréal pour ces moments de plaisir durant les entraînements de natation et de compétition ! Et parce que comme promis, tu as droit à un petit paragraphe mon petit Nico R, tu as dû supporter ma mauvaise audition plus d'une fois, mais je ne te remercierai jamais assez pour tous ce que tu m'as apporté et ce que nous avons partagé ensemble ! Notre excursion dans quelques chemins boueux (d'Abitidi hein, pas de fausses idées) m'aura marqué ! Merci d'avoir été là ! Marjo...Merci encore pour tout, tu as été une étudiante d'une aide vraiment précieuse et une amie au top ! Sur le plan scientifique, pour tes disponibilités, pour toute l'aide sur les analyses des filtres ! Tu as vraiment fait un super boulot !!! Et puis sur le plan humain, tu es géniale ! (Quoi, qu'est-ce t'as) ! Merci à vous tous !

Et forcément viennent les personnes de l'IPG ! Merci à tous les anciens docs et postdoc du GIS, Jabrane, Olivier, Thomas K., Thomas G. Oanez, Caro T. (siistaaa), Méderic, Pierre SJ, Christèle mais également ceux des autres équipes pour votre bonne humeur, ambiance que vous avez su instaurer : Marie, Camille, Clémentine, Paul LC, Johanna, Mathieu D, Gégé, Céline V, Amaury V, Yas, Cyrielle, Claire, Boris, Elodie, Ingrid, Damien, Lambert, Vincent M, Morgane, Matthieu A, etc. Merci également aux moins anciens et aux docs actuels : Amandine, Amaury, Lamby, Pedro, Malo, Xav, Julia (car GIS bitch forever), Kanchana, Soufian, Paul, Clara, Diane, Lucie, Léo (combien de bière je te dois déjà ?), Maga, Pierre Clouzet, Navid, Raphael, Pichou, Paupau, Seb, Sophie, AgNes, Clara, Kevin, Flo, Manon B, Océane, Morgane, Thaïs, Chloé, Elsa, Quentin, Benjamin, Christelle, Julien R., Laeti etc. Je n'oublie pas ceux qui n'ont pas continué à l'IPG : Val, Manon, Eva, Vlad, Julien A, Pierre L. etc. ainsi que les tout petits (oui je parle de toi Isabelle G.)

Et parce que les derniers instants de la thèse sont les plus intenses, je me dois de remercier particulièrement ceux avec qui je partage le quotidien et qui n'ont

pas échappé non plus à mes musiques, avec qui j'ai pu échanger tant sur le plan scientifique que (quoi que beaucoup plus) personnel, de la motivation que nous avons pu nous apporter, de l'entraide, du support, de franches rigolades et j'en passe : Amandine, Caro, Malo (coucou), Julia, Amau, Lamby, Pedro (PKK!!!), Xav je vous aime putain ! Les quelques nuits blanches n'auront pas eu raison de nous ! On a vaincu ! Je n'oublie pas Thaïs, Morgane, Yas mes voisines de bureau de m'avoir supporté et accompagné, la « Tecto » avec qui manger le goûter était indispensable (Benjamin, Christelle, Chloe, Maga) et surtout mon petit Julien R. ! Merci pour tous ces moments partagés, tant autour d'une bière qu'à s'entraîner ! Tu es un frère et tu le sais ! J'ai eu de la chance de tous vous connaître et de partager cette expérience avec vous, merci d'être vous !

Merci également à mes amis d'avant la thèse de m'avoir toujours soutenu dans cette aventure ! Un peu en vrac, Peggy, Catherine, Flo, Patrick, Yannis, les Sanfourche (coucou Fabien et Charlotte !), Abdoulaye (sans qui je n'aurai pas osé me lancer dans cette aventure !), Nyal, Émilie, Robin, Cindy L., Mathilde B-G, Lillian, Amandine C., Catherine ! Merci au groupe P7 : Fredou, Didi B., Aline, Dam, Camille, Hanna, Marion, Mélissandre, Roulietta, Céline, Fabio, Gaëlle, Roro, Melou, Yoann, Manon ! Merci au groupe prépa : ma petite Pariente, Nico H., Lolo, Kikinou, Elo, Babou, Raph, Adri ! Vous êtes top et vous le savez !

Pour terminer, je souhaiterais surtout remercier ma famille (oncles, tantes, cousins, cousines, frère, sœur et mes parents) qui m'a toujours soutenu dans mes choix sans jamais douter de moi ! Merci à vous tous !

TABLE DES MATIÈRES

Introduction générale	1
I Le soufre dans les aérosols	9
I.1 Le cycle des aérosols	9
I.1.1 Présentation générale et intérêt pour le soufre	10
I.1.2 Émissions primaires	10
I.1.3 Modes de formations des aérosols secondaires	21
I.1.4 Dépôts et élimination de l'atmosphère	40
I.2 Géochimie du soufre	43
I.2.1 Généralités sur les isotopes stables	43
I.2.2 Les multi-compositions isotopiques du soufre	49
II Section analytique	67
II.1 Analyse isotopique	67
II.1.1 Chimie	68
II.1.2 Fluoration et spectrométrie de masse	70
II.1.3 Analyses de standards "internationaux"	74
II.1.4 Les difficultés	75
II.1.5 Analyses de micro- et nano-quantités au spectromètre de masse (Article 1)	76

II.1.6	Reproductibilité de l'extraction chimique	101
II.2	Analyse en chromatographie ionique	106
II.2.1	Principe de la chromatographie ionique	107
II.2.2	Protocole de Solubilisation	108
III	Sources, Produits de combustion et Aérosols primaires anthro-	
	piques	111
III.1	Contexte	111
III.2	Présentation des échantillons	112
III.3	Résultats	113
III.4	Discussion	114
III.4.1	Caractérisation des aérosols primaires	114
III.4.2	Origine des anomalies en $\Delta^{33}\text{S}$ et utilisation du ^{36}S dans la caractérisation	119
III.4.3	Modélisation	120
IV	Aérosols en milieu urbain	131
IV.1	Contexte	131
IV.2	Sites d'échantillonnage	132
IV.3	Résultats isotopiques et chimiques	135
IV.3.1	Étude multi-isotopique du soufre	135
IV.3.2	Analyse des éléments chimiques inorganiques	144

IV.4 Discussion	146
IV.4.1 Provenance des masses d'air	146
IV.4.2 L'influence de l'eau de mer	148
IV.4.3 Une possible distinction des différents types d'aérosols ?	153
IV.4.4 Les poussières désertiques et crustales	155
IV.4.5 Origine des anomalies-S	160
V Oxydation du SO₂ par NO₂	191
V.1 Introduction	191
V.2 Protocole d'expérimentation	193
V.3 Résultats	196
V.4 Discussion	197
V.4.1 Fractionnement du ³⁴ S durant l'oxydation	197
V.4.2 Fractionnement dépendant de la masse durant l'oxydation	199
V.4.3 Implication pour la géochimie isotopique du soufre dans les aérosols urbains	201
VI Les sulfins, traceurs de processus atmosphériques	209
VI.1 Introduction	209
VI.2 Echantillonnage	211
VI.3 Résultats	211
VI.4 Discussion	216

VI.4.1 Hypothèse des mélanges ?	216
VI.4.2 Processus complémentaire à celui observé dans les aérosols ?	219
VI.4.3 Implication d'une nouvelle voie réactionnelle lors du dépôt	226
Conclusions générales et Perspectives	233

TABLE DES FIGURES

1	Bilan radiatif du climat entre 1980 et 2011 [Myhre et al., 2013]. A ce jour, les bilans radiatifs liés aux aérosols sont très variables, témoignés par une barre d'erreur importante dont la moyenne est située à 0 W.m^{-2}	2
2	Modélisation des colonnes totales en SO_2 dans le monde. Les concen- trations varient d'un ordre de grandeur avec un maximum de concen- tration en Chine. L'échelle n'est pas linéaire [Myhre et al., 2006] .	5
I.1	Cycle simplifié de la formation et évolution d'un aérosol. Ces der- niers sont émis dans l'atmosphère de façon primaire ou issus de transformations physico-chimiques notamment via différentes voies d'oxydation. Ils sont ensuite éliminés par dépôt.	9
I.2	Distribution globale en nombre des modes de particules existants modifié de [Whitby, 1977]. Le mode Aitken est le plus représenté, suivi du mode accumulé, nucléation et grossier. Les profils sont différents suivant la distribution considérée (nombre, volume ou surface)	11
I.3	Composition chimique d'aérosols caractéristiques d'un milieu (A) anthropique (B) marin. Dans tous les cas, le soufre est un élément non négligeable dans le mode fin. D'après [Bardouki et al., 2003, Wall et al., 1988]	12

I.4	Espèces soufrées avec les voies majoritaires d'oxydation. Modifié d'après [Berresheim et al., 1995, Delmas et al., 2005, Freney et al., 1983]	13
I.5	Sources d'émissions naturelles des aérosols primaires (<i>Sea spray</i> , les poussières, la fumée issue de la combustion et les particules biogéniques telles que les pollens, les microbes) et les aérosols secondaires (sulfates issus de l'oxydation du DMS et les <i>Volatile Organic compounds</i> (VOC)[Andreae, 2007]).	16
I.6	Différentes étapes impliquées dans la formation d'aérosols [Delmas et al., 2005]	22
I.7	Fraction des espèces S(IV) par rapport au pH en milieu aqueux. La distribution est indépendante de la concentration en SO ₂ du milieu. D'après [Seinfeld and Pandis, 2012]. Les pH dans différents milieux ont été reportés selon [Jaeschke, 1986]	25
I.8	Réactions impliquées dans la phase aqueuse lors de l'oxydation du SO ₂ par NO ₂ . La voie (I) génère des composés disulfonique hydroxylamine (HADS), qui par des réactions successives aboutit à la formation de sulfates tandis que la voie (II) génère directement des sulfates solubles ainsi que du protoxyde d'azote de formule N ₂ O [Ajdari et al., 2016]	30
I.9	Récapitulatif des différentes voies d'oxydation et de leur importance en fonction du pH. Les conditions initiales supposées sont [SO ₂] : 5 ppb, [NO ₂] : 1 ppb, [H ₂ O ₂] : 5 ppb, [O ₃] : 50 ppb, [Fe(III)](aq) : 0,3 µM, [Mn(II)](aq) : 0,03 µM. D'après [Seinfeld and Pandis, 2012]. Les conditions atmosphériques de pH dans les différents milieux proviennent de Jaeschke [1986]	33

- I.10 Représentation de l'étape de nucléation aboutissant à la formation d'un aérosol. Des molécules se condensent et s'évaporent sur les embryons d'aérosols nucléés. En cas de sursaturation ($S > 1$) et dépassement de la taille critique r_p^* , le *cluster* continue de croître jusqu'à formation d'un TSC (modifié de [Seinfeld and Pandis, 2012]) 36
- I.11 Schéma récapitulatif représentant les effets Kelvin et Raoult sur la condensation 38
- I.12 Représentation de la courbe de Kelvin (pointillés bleus) et de Raoult (pointillés rouges) montrant leur effet sur la condensation de la particule. La courbe de Köhler (noire) prend en compte cette compétitivité. Dans le cas où la pression de vapeur saturante est en dessous de la saturation S^* , si la taille de l'aérosol dépasse le rayon critique r^* , il croît indéfiniment et la particule est alors dite activée (modifiée de [Visconti, 2016]). Les valeurs exprimées sont valables pour du sulfate d'ammonium 39
- I.13 Schéma présentant deux types de dépôts secs parmi les quatre existants, représentés en italique. Les particules selon leurs tailles vont être éliminées de l'atmosphère par impaction. Elles ne suivent donc pas la ligne d'écoulement moyen. Autrement elles sont éliminées par interception lors de leur rencontre avec un obstacle 41

- I.14 Schéma décrivant (A) la vitesse de dépôts secs, d'après Slinn et al. (1978) et (B) le coefficient de lessivage pour les dépôts humides en fonction de la taille de la particule considérée avec Λ , le coefficient de lessivage et h , la hauteur de la masse d'air (Seinfeld et Pandis, 2012). Cette figure illustre bien que lorsque la taille est comprise entre 0,1 et 1 μm (bande grise), les coefficients de dépôts et de lessivages sont les plus faibles. 42
- I.15 Courbes d'évolutions de la composition isotopique du résidu et du produit dans le cas de (A) réaction à l'équilibre en système fermé et (B) d'une distillation de Rayleigh avec $\alpha = 0.96$ et $\delta_{\text{produit}} = -20 \text{ ‰}$ 47
- I.16 Illustration de la droite de fractionnement terrestre dans le système $\delta^{33}\text{S}$ et $\delta^{34}\text{S}$. Les calculs permettent de prédire que cette droite a une pente de 0.515. 50
- I.17 Répartition des roches sédimentaires au Paléoprotérozoïque dans le système $\delta^{34}\text{S}$ et $\Delta^{33}\text{S}$ ainsi que $\Delta^{33}\text{S}$ et $\Delta^{36}\text{S}$. Les roches sédimentaires s'alignent sur une pente de -6.85. 52
- I.18 Évolution du $\Delta^{33}\text{S}$ en fonction du temps. La période à l'Archéen présente les plus fortes anomalies $\Delta^{33}\text{S}$ s'élevant jusqu'à 12 ‰. A environ 2.3 Ga, le $\Delta^{33}\text{S}$ présente des anomalies proches de 0 ‰. La présence de $\Delta^{33}\text{S} > 0$ à cette période est expliquée par la photolyse de SO_2 générant deux réservoirs H_2SO_4 caractérisé par un $\Delta^{33}\text{S}$ négatif représenté par le symbole #) et S_8 caractérisé par un $\Delta^{33}\text{S}$ positif représenté par le symbole *) Modifié de [Lyons et al., 2014, Ono et al., 2003] 54

I.19	Spectre d'absorption du SO_2 de 190 à 220 nm à 213K. Le spectre du $^{36}\text{SO}_2$ (en rouge) est semblable, mais légèrement décalé à celui du $^{32}\text{SO}_2$ (en noir) [Lyons, 2007]	55
I.20	Coefficient de fractionnement pour deux isotopes du soufre entre une espèce gazeuse S_2 et H_2S en fonction de la température dans la gamme de température de <i>cross-over</i> . Modifié de [Deines, 2003]	58
I.21	Évolution des $\Delta^{33}\text{S}$ et $\Delta^{36}\text{S}$ lors d'un processus de mélange entre deux pôles A et B de $\delta^{34}\text{S}$: -50 et 20 ‰ respectivement et de $\Delta^{33}\text{S}$ et $\Delta^{36}\text{S}$ nuls.	60
I.22	Évolution du $\Delta^{33}\text{S}$ et $\Delta^{36}\text{S}$ en fonction du $\delta^{34}\text{S}$ lors d'une distillation de Rayleigh avec $\alpha = 0.96$ et $\delta_{\text{total}} = -20$ ‰	61
I.23	Évolution du $\Delta^{33}\text{S}$ en fonction $\Delta^{36}\text{S}$ lors d'une distillation de Rayleigh avec $\alpha = 0.96$, $^{33}\beta$ et $^{36}\beta$ respectant la MDFL.	61
I.24	Compilation des données isotopiques en $\delta^{34}\text{S}$, $\Delta^{33}\text{S}$ et $\Delta^{36}\text{S}$ des aérosols modernes naturels et anthropiques. Si les aérosols naturels peuvent être troposphérique ou stratosphérique, les aérosols anthropiques sont uniquement troposphériques [Baroni et al., 2007, 2008, Bindeman et al., 2007, Savarino et al., 2003]	63
I.25	page=1,angle=90	65
II.1	Schéma du montage pour la chimie [Oduro et al., 2011a]	69
II.2	Schéma représentatif de la ligne de fluoration utilisée au cours de cette thèse. Les quatre parties sont représentées distinctement. Avec PF : Piège à fluor, PTV : Piège à température variable, DG : Doigt de gant. [Labidi, 2012]	73

II.3	Analyse chimique et isotopique de standard interne, de standard international NBS -127 et d'eau de mer à partir du protocole normal, utilisé par l'ensemble de la communauté	74
II.4	Analyses chimiques et isotopiques de standard interne, de standard international NBS -127 à partir du protocole normal utilisé par l'ensemble de la communauté, mais également de plusieurs autres protocoles décrits dans le texte	105
III.1	Variations du $\Delta^{33}\text{S}$ et du $\delta^{34}\text{S}$ mesurées dans quelques combustibles représentés en contour noir [Lee et al., 2002] et dans les échantillons de sources provenant d'un incinérateur à boue à Montréal [rouge], d'une centrale thermique [violet], de chaufferies collectives [bleu], d'incinérateurs à Paris [bleu clair], de cimenteries [jaune] et de transport [vert]. La combustion n'est pas un processus générant des particules caractérisées par des anomalies $\Delta^{33}\text{S}$ élevées avec un maximum à 0.2 ‰.	116
III.2	Compilation des $\delta^{34}\text{S}$ et du $\Delta^{33}\text{S}$ sur des roches <2 Ga correspondant à la période du Protérozoïque et du Phanérozoïque.	118
III.3	Deux scénarios possibles quant aux devenir des composés soufrés lors d'un processus de combustion.	122
III.4	Signatures isotopiques en $\delta^{34}\text{S}$ et $\Delta^{33}\text{S}$ et $\Delta^{33}\text{S}$ et $\Delta^{36}\text{S}$ du gaz résiduel, des sulfates formés instantanément et des sulfates en produit cumulé, prédites à partir du deuxième scénario. Les valeurs mesurées dans nos échantillons sont également reportées dans la figure.	127

IV.1 Evolution de la concentration des particules fines en moyenne mensuelle à Montréal entre 1998 et 2013 (modifié de Bagur (Comm. Pers.))	132
IV.2 Localisation des différentes stations de prélèvements des aérosols considérées au cours de cette thèse. Les industries chimiques ont également été représentées et identifiées au préalable.	134
IV.3 Variation du (A) $\Delta^{33}\text{S}$ en fonction du $\delta^{34}\text{S}$ et (B) $\Delta^{36}\text{S}$ en fonction du $\Delta^{33}\text{S}$ des échantillons prélevés dans les différentes stations. L'ensemble des échantillons présente une variabilité du $\delta^{34}\text{S}$ de 10 ‰ et une variation du $\Delta^{33}\text{S}$ allant jusqu'à 0.35 ‰.	136
IV.4 Variation du $\delta^{34}\text{S}$ et du $\Delta^{33}\text{S}$ en fonction du temps pour des échantillons prélevés dans les différentes stations. La bande grise est la prédiction du $\delta^{34}\text{S}$ et $\Delta^{33}\text{S}$ des sulfates si ces derniers ne sont soumis qu'à des processus d'oxydation. Elle est calculée à partir de la fraction oxydée par OH, H_2O_2 et $\text{O}_2 + \text{TMI}$ au cours du temps [Harris et al., 2013a] . .	142
IV.5 Rétro-trajectoires sur 3 jours des aérosols prélevés dans la station de fond, calculées par HYSPLIT. Pour chaque échantillon ($n = 32$), la trajectoire en jaune est calculée à 50 m, alors que celle représentée en orange est calculée à 5000 m. La figure a été créée avec Generic Mapping Tools. Les altitudes sont également reportées pour les modélisations effectuées.	147
IV.6 : (A) Concentration du Na en fonction du temps mesurée dans les aérosols prélevés à la station 98 de Montréal. (B) Concentration du Na en fonction du S. Le rapport étant différent de 1, on en déduit une source extérieure en sulfate.	149

IV.7 Comparaison entre les $\delta^{34}\text{S}_{\text{total}}$ - $\Delta^{33}\text{S}_{\text{total}}$ et $\delta^{34}\text{S}_{\text{NSS-s}}$ - $\Delta^{33}\text{S}_{\text{NSS-s}}$ dans les aérosols prélevés dans la station 98. Les signatures NSS-s présentent de plus faibles variations en $\delta^{34}\text{S}$ et des anomalies plus élevées en $\Delta^{33}\text{S}$. La correction des signatures isotopiques en enlevant la contribution de l'eau de mer diminue ainsi le $\delta^{34}\text{S}$ et augmente les anomalies en $\Delta^{33}\text{S}$	152
IV.8 Relation entre le $\Delta^{33}\text{S}$ et la concentration de S dans les aérosols. Deux tendances semblent être présentes et sont coloriées arbitrairement en bleu et rouge.	154
IV.9 Rétro-trajectoires sur 3 jours des aérosols mesurés de la station station à 5000 m, calculées avec HYSPLIT. Le code couleur (rouge et bleu) représente respectivement les deux populations hypothétiques illustrant les deux tendances observées. La figure a été créée avec Generic Mapping Tools. La couleur ocre représente les différents déserts américains : le Grand Bassin, le désert de Mohave, le désert de Chihuahua et le désert de Sonoran. Les cratons, représentés en marron proviennent de l'étude de Shirey et al. [2013] L'altitude est identique à celle présentée en Figure IV.5	156
IV.10 Variation du $\Delta^{33}\text{S}$ et du $\delta^{34}\text{S}$ mesurés dans quelques poussières désertiques dans le monde et dans l'eau de mer. Ces échantillons, de sources naturelles, ne présentent pas d'anomalie $\Delta^{33}\text{S}$ significative.	158
IV.11 Compilation des signatures isotopiques observées dans les roches archéennes (figuré gris), dans les roches au Phanérozoïque (figuré noir), et dans les aérosols urbains (figuré bleu). Les aérosols présentent une tendance bien distinctes à celles présentes à l'Archéen et au Phanérozoïque.	159

- IV.12 Compilation des données obtenues sur des aérosols dans un environnement urbain dans différents pays. Les points gris sont les données issues de la littérature [Guo et al., 2010, Romero and Thiemens, 2003, Shaheen et al., 2014] tandis que les points bleus et rouges sont nos mesures de la station 98, les figurés jaunes étant les mesures dans les autres stations à Montréal. 161
- IV.13 Gamme de variabilité du $\delta^{34}\text{S}$ existante en fonction des différentes sources [Allègre, 2008] allant de -50 à 60 ‰. La variabilité retrouvée au sein du charbon, et du pétrole est détaillée par [Nielsen, 1974]. L'emplacement géographique est donc un paramètre permettant d'expliquer la grande gamme de $\delta^{34}\text{S}$ observée mais s'oppose en même temps à la relative homogénéité du $\delta^{34}\text{S}$ des aérosols urbains 162
- IV.14 Compilation des données obtenues sur des aérosols dans un environnement urbain dans différents pays. Les points gris sont les données issues de la littérature [Guo et al., 2010, Romero and Thiemens, 2003, Shaheen et al., 2014] tandis que les points bleus et rouges sont nos mesures de la station 98, les figurés jaunes étant les mesures dans les autres stations à Montréal. Dans ce diagramme, les courbes de mélanges sont approximées par des droites représentées en pointillés. 164
- IV.15 Compilation des aérosols obtenus dans les différentes stations et dans la littérature. Les échantillons semblent s'aligner sur les deux nouveaux pôles B' et C'. 166

IV.16	Compilation des aérosols obtenus dans les différentes stations et dans la littérature. La pente de 8.9 caractérisée dans le chapitre 3 est également reportée tout comme les échantillons analysés. Une partie des compositions isotopiques des aérosols pourrait être expliquée par un mélange avec des émissions primaires prédominantes.	167
IV.17	Compilation des données obtenues sur des aérosols modernes urbains (gris) et naturels (blanc). Les aérosols issus du volcanisme stratosphériques ont été reportés en rouge et présentent la plus grande gamme de variations en $\Delta^{33}\text{S}$.	169
IV.18	Gamme de variabilité du $\Delta^{33}\text{S}$ obtenu dans le modèle de Harris et al. [2013a]. Ce dernier prend en compte les concentrations des oxydants et permet d'expliquer des anomalies de 0.2 ‰.	171
IV.19	Hypothèse de départ servant au modèle qui va suivre.	172
IV.20	Champs de possibilité de la valeur du α^{34} déterminé à partir des différentes contributions de chaque voie d'oxydation ($\text{O}_2 + \text{TMI}$, OH , et $\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O}_2$) selon notre modèle en comparaison à celui de Harris et al. [2013a]. H_2O_2 et O_3 sont traités ensemble car leurs cinétiques de réactions sont rapides et presque indissociables. Estimation du $\Delta^{33}\text{S}$ engendré <i>via</i> une distillation de Rayleigh avec $F = 0.4$.	179
IV.21	Signatures isotopiques en $\delta^{34}\text{S}$ - $\Delta^{33}\text{S}$ et en $\Delta^{33}\text{S}$ - $\Delta^{36}\text{S}$ des sulfates et des dépôts instantanés ainsi que des sulfates et des dépôts cumulés modélisées. Trois modèles ont été réalisés avec l'oxydation en lien avec $\text{O}_2 + \text{TMI}$ (rouge), H_2O_2 (violet) et OH (bleu) en faisant varier la fraction oxydée de 0.1 à 1.	181

IV.22	Signatures isotopiques en $\delta^{34}\text{S}$ - $\Delta^{33}\text{S}$ des sulfates et des dépôts cumulés modélisées. Trois modèles ont été réalisés avec l'oxydation en lien avec O_2 +TMI (rouge), H_2O_2 (violet) et OH (bleu) en faisant varier la fraction oxydée de 0.01 à 0.1.	184
IV.23	Signatures isotopiques en $\Delta^{33}\text{S}$ - $\Delta^{36}\text{S}$ des sulfates et des dépôts cumulés modélisées. Trois modèles ont été réalisés avec l'oxydation en lien avec O_2 +TMI (rouge), H_2O_2 (violet) et OH (bleu) en faisant varier la fraction oxydée de 0.01 à 0.1.	185
IV.24	Schéma de conclusion montrant les voies d'oxydations possible au vue de l'isotopie. Les échantillons peuvent être expliqués par des processus de mélanges entre des aérosols primaires ainsi que des processus d'oxydation	189
V.1	Importance des différentes voies d'oxydation dans des conditions d'air pollué. Le calcul a été effectué avec $[\text{SO}_2]$: 0.4 ppb, $[\text{NO}_2]$: 49 ppb, $[\text{H}_2\text{O}_2]$: 5 ppb, $[\text{O}_3]$: 1.7 ppb, $[\text{Fe(III)}](\text{aq})$: 0,3 μM . Les concentrations sont tirées du Réseau de Surveillance de la Qualité de l'air à Montréal le 09 Mars 2013. Les droites en transparence représentent l'importance des différentes voies d'oxydation pour les conditions initiales utilisées par Seinfeld and Pandis [2012]. Pour rappel, les conditions dans leur cas sont $[\text{SO}_2]$: 5 ppb, $[\text{NO}_2]$: 1 ppb, $[\text{H}_2\text{O}_2]$: 5 ppb, $[\text{O}_3]$: 50 ppb, $[\text{Fe(III)}](\text{aq})$: 0,3 μM	192
V.2	Schéma du montage afin de générer du NO_2 . Le <i>slush</i> à -125°C permet la purification du NO_2 généré en captant toute l'eau dans le tube en U tandis que le NO_2 est capturé dans le ballon refroidi à la température de l'azote liquide	194

V.3	Schéma du montage permettant l'oxydation du SO_2 par NO_2 . Un flux d'He est injecté afin de pousser les deux réactifs vers la chambre à réaction. La pression de chacun des deux réactifs est dictée par leur pression de vapeur saturante à la température de -125°C . . .	195
V.4	Relation entre $^{34}\alpha$ en fonction de la température	198
V.5	Relation entre (A) les $^{33}\alpha$ - $^{34}\alpha$ et (B) $^{36}\alpha$ - $^{34}\alpha$ pour l'oxydation du SO_2 à partir du NO_2 . La régression linéaire est effectuée où les valeurs de pentes représentent respectivement $^{33}\beta$ et $^{36}\beta$. Comparaison des différentes voies d'oxydation et de l'anomalie générée en (C) $\Delta^{33}\text{S}$ ainsi que (D) $\Delta^{36}\text{S}$	200
V.6	Relation entre les $\delta^{34}\text{S}$ et $\Delta^{33}\text{S}$ dans le produit cumulé et dans le résidu issu des différentes voies d'oxydation du SO_2	202
V.7	Prédiction des anomalies $\Delta^{33}\text{S}$ et $\Delta^{36}\text{S}$ du modèle	204
V.8	Concentration du NO_2 au cours du temps dans la station 98. Chaque point représente un relevé à chaque heure. Les concentrations sont les plus élevées en hiver atteignant une cinquantaine de ppb. Les données ont été récupérées sur le site de la RSQA (http://ville.montreal.qc.ca).	205
V.9	Cycle des NO_x , HO_x , et des COV impliqués dans la formation d' O_3 mais également de H_2O_2 . On observe que toutes les espèces impliquées dans les voies d'oxydation du SO_2 interviennent dans ce cycle (modifié de Camredon and Aumont [2007])	206

V.10 Cycle des NO _x , HO _x , et des COV en régime saturé des NO _x . La réaction NO ₂ +OH étant favorisée, ce qui aboutit à une baisse de production des autres produits oxydants (modifié de Camredon and Aumont [2007])	207
VI.1 Carte de prélèvements des sulfins réalisés par l'équipe de l'IStep à l'Université Pierre et Marie Curie allant de Sens à Fécamp. (Genot et al. in prep)	212
VI.2 Compositions isotopiques du soufre mesurées dans les sulfins prélevés dans un transect de la région parisienne de Fécamp à Sens. Les échantillons issus du même département partagent le même code couleur.	214
VI.3 Comparaisons des signatures isotopiques mesurées dans les aérosols et dans les sulfins . Les $\delta^{34}\text{S}$ sont également reportés pour les sulfins issus de la littérature [Siegesmund et al., 2007, Rivas et al., 2014, Montana et al., 2008, Török, 2008, Montana et al., 2012].	215
VI.4 Hypothèse de trois pôles de mélanges D', E', F' afin d'expliquer les signatures isotopiques des sulfins.	217
VI.5 Signatures isotopiques des sulfins dans le diagramme $\Delta^{33}\text{S}$ - $\Delta^{36}\text{S}$ en comparaison avec les produits de combustions.	218
VI.6 Relation entre les $\Delta^{33}\text{S}$ - $\Delta^{36}\text{S}$ des aérosols urbains ainsi que des sulfins. Les sulfins sont caractérisés par des valeurs de $\Delta^{33}\text{S}$ négatives tandis que les aérosols urbains sont caractérisés par des anomalies en $\Delta^{33}\text{S}$ positives.	219

VI.7	Modèle conceptuel permettant d'expliquer les compositions isotopiques dans les sulfins. Le processus complémentaire supposé permettant d'obtenir des $\Delta^{33}\text{S}$ conjugués entre sulfins et aérosols est le dépôt. Si les signatures isotopiques du SO_2 déposé sont différentes de celles observées dans les sulfins, alors un processus complémentaire intervient.	220
VI.8	Signatures isotopiques en $\delta^{34}\text{S}$ - $\Delta^{33}\text{S}$ et en $\Delta^{33}\text{S}$ - $\Delta^{36}\text{S}$ des sulfates et des dépôts instantanés ainsi que des sulfates et des dépôts cumulés modélisées. Quatre modèles ont été réalisés avec l'oxydation en lien avec O_2 +TMI (rouge), H_2O_2 (violet) et OH (bleu), NO_2 (jaune) en faisant varier la fraction oxydée de 0.1 à 1.	222
VI.9	Signatures isotopiques en $\delta^{34}\text{S}$ - $\Delta^{33}\text{S}$ et en $\Delta^{33}\text{S}$ - $\Delta^{36}\text{S}$ des sulfates et des dépôts cumulés modélisées en tenant compte des nouveaux paramètres de $^{33}\beta_{\text{dep-SO}_2}$ et $^{36}\beta_{\text{dep-SO}_2}$. Quatre modèles ont été réalisés avec l'oxydation en lien avec O_2 +TMI (rouge), H_2O_2 (violet) et OH (bleu), NO_2 (jaune) en faisant varier la fraction oxydée de 0.1 à 1.	225
VI.10	Schéma conceptuel impliquant deux étapes lors de la formation de sulfins avec une étape (1) de formation de radicaux en rouge et (2) d'oxydation du radical SO_x^- en sulfate en vert. Les paramètres du fractionnement isotopique sont reportés dans le Tableau VI.2 . . .	227
VI.11	Confrontation du modèle d'explication des sulfins à celui qui pourrait avoir lieu dans l'atmosphère.	239
VI.12	Signatures isotopiques des $\delta^{34}\text{S}$ et le $\delta^{18}\text{O}$ dans les sulfins prélevés en France. Les signatures isotopiques de l'oxygène proviennent de (Genot Comm. Pers.)	249

VI.13	Signatures isotopiques des $\delta^{34}\text{S}$ et le $\delta^{18}\text{O}$ dans les sulfins prélevés en France en fonction de la distance à la mer. La distance a été relevée par Genot (Comm. Pers.)	251
-------	---	-----

LISTE DES TABLEAUX

I.1	Temps de vie moyen et flux des espèces soufrées dans l'atmosphère [Seinfeld and Pandis, 2012, Tomasi and Lupi, 2017]	14
I.2	Marqueurs chimiques des différentes sources naturelles et anthropiques, liste non exhaustive ne prenant pas en compte les marqueurs organiques	21
I.3	Signatures isotopiques connues pour différentes sources. Il s'agit d'une liste non exhaustive.	48
I.4	Récapitulatif des $^{34}\alpha$, $^{33}\beta$, $^{36}\beta$ déterminés par Harris et al. [2013a]. Les données de $^{36}\beta$ sont des Communications personnelles. La voie d'oxydation via O_3 n'a pas été déterminée que pour une température (19°C) tandis que les autres voies d'oxydation ont été contraintes pour différentes températures.	62
II.1	Composition des solutions utilisées en chimie	69
II.2	Résultats isotopiques en suivant différents protocoles de chimie sur des standards internationaux et internes de $BaSO_4$. Les erreurs en $\delta^{34}S$ sont de 0.005 ‰.	103
III.1	Données mesurées des $\delta^{34}S$, $\Delta^{33}S$ et $\Delta^{36}S$ dans les différentes sources étudiées à Paris et à Montréal.	115

III.2 Coefficients de fractionnement $^{34}\alpha$ associés aux différentes phases lors de la combustion [Hong et al., 1993, Derda et al., 2007]. La valeur déterminée de [Derda et al., 2007] est une moyenne de deux valeurs.	121
III.3 Estimation des couples de $^{33}\beta$ et $^{36}\beta$ et de $^{33}\lambda$ et $^{36}\lambda$ générant une pente de 8.9 dans un diagramme $\Delta^{33}\text{S} - \Delta^{36}\text{S}$ lors d'une distillation de Rayleigh.	128
IV.1 Données mesurées des $\delta^{34}\text{S}$, $\Delta^{33}\text{S}$ et $\Delta^{36}\text{S}$ dans les échantillons d'aérosols de la station 03 à Montréal pour les différents jours de l'années. Le NM (Non mesuré) pour le $\Delta^{36}\text{S}$ est dû à une analyse suivant le protocole pour analyser les nanomoles. Pour rappel, ce type d'analyse ne permet pas d'obtenir précisément le $\Delta^{36}\text{S}$	137
IV.2 Données mesurées des $\delta^{34}\text{S}$, $\Delta^{33}\text{S}$ et $\Delta^{36}\text{S}$ dans les échantillons d'aérosols de la station 06 à Montréal pour les différents jours de l'années. Le NM (Non mesuré) pour le $\Delta^{36}\text{S}$ est dû à une analyse suivant le protocole pour analyser les nanomoles. Pour rappel, ce type d'analyse ne permet pas d'obtenir précisément le $\Delta^{36}\text{S}$	138
IV.3 Données mesurées des $\delta^{34}\text{S}$, $\Delta^{33}\text{S}$ et $\Delta^{36}\text{S}$ dans les échantillons d'aérosols de la station 13 à Montréal pour les différents jours de l'années. Le NM (Non mesuré) pour le $\Delta^{36}\text{S}$ est dû à une analyse suivant le protocole pour analyser les nanomoles. Pour rappel, ce type d'analyse ne permet pas d'obtenir précisément le $\Delta^{36}\text{S}$	139

IV.4 Données mesurées des $\delta^{34}\text{S}$, $\Delta^{33}\text{S}$ et $\Delta^{36}\text{S}$ dans les échantillons d'aérosols de la station 50 à Montréal pour les différents jours de l'année. Le NM (Non mesuré) pour le $\Delta^{36}\text{S}$ est dû à une analyse suivant le protocole pour analyser les nanomoles. Pour rappel, ce type d'analyse ne permet pas d'obtenir précisément le $\Delta^{36}\text{S}$	140
IV.5 Données mesurées des $\delta^{34}\text{S}$, $\Delta^{33}\text{S}$ et $\Delta^{36}\text{S}$ dans les échantillons d'aérosols de la station 98 à Montréal pour les différents jours de l'année. Le NM (Non mesuré) pour le $\Delta^{36}\text{S}$ est dû à une analyse suivant le protocole pour analyser les nanomoles. Pour rappel, ce type d'analyse ne permet pas d'obtenir précisément le $\Delta^{36}\text{S}$	141
IV.6 Analyse des concentrations des éléments majeurs dans nos filtres exprimées en $\mu\text{g}/\text{m}^3$ de la station 98. Les valeurs DL témoignent d'une concentration en deçà de la limite de détection.	145
IV.7 Analyse des concentrations des éléments majeurs dans nos filtres exprimées en $\mu\text{g}/\text{m}^3$ de la station 98. Les valeurs DL témoignent d'une concentration en deçà de la limite de détection.	151
IV.8 Données mesurées des $\delta^{34}\text{S}$, $\Delta^{33}\text{S}$ et $\Delta^{36}\text{S}$ dans différentes poussières de déserts dans le monde, prélevées par les membres du LISA. . .	157
IV.9 Récapitulatif des β utilisés dans notre modèle. Ces valeurs sont soit calculées, soit issues d'une communication personnelle, ou encore de [Harris et al., 2013a]	176
V.1 Coefficients des différentes espèces utilisés pour l'équation d'Antoine	195
V.2 Tableau récapitulatif des signatures isotopiques obtenues après oxydation du SO_2 de départ.	197

V.3	Tableau récapitulatif des coefficients de fractionnements isotopiques du soufre déterminés à partir de la relation V.3	198
V.4	Récapitulatif des β utilisés dans notre modèle en incorporant les données de NO ₂ . Ces valeurs sont soit calculées ^a , soit issues de Harris (Comm. Pers.) ^b , ou encore de [Harris et al., 2013a] ^c	203
VI.1	Compositions isotopiques du soufre mesurées dans les sulfins prélevés dans un transect de la région parisienne de Fécamp à Sens. Les noms des échantillons représentent les départements et sont reportés dans la Figure VI.1	213
VI.2	Estimation des différents paramètres α et β associée à la réaction de formation de sulfins.	229
VI.3	Relation entre (A) le $\delta^{34}\text{S}$ et $\ln S$ des échantillons de standards internes. Dans ce diagramme, le processus de distillation de Rayleigh est représenté à une droite. Or aucun échantillon ne s'aligne selon une droite, suggérant une absence de distillation. (B) le $\delta^{34}\text{S}$ et $1/S$ des échantillons. Dans ce diagramme, le mélange est représenté par une droite. De même, aucun échantillon ne s'aligne selon une droite, suggérant une absence de mélange entre différents composés. . . .	244
VI.4	Analyses des blancs de filtres effectuées par le Réseau de surveillance de la qualité de l'air (RSQA), Comm. Pers	247
VI.5	Compositions isotopiques de l'oxygène mesurées dans les sulfins prélevés dans un transect de la région parisienne de Fécamp à Sens effectuées par les collègues de l'UPMC. (Genot Comm. Pers.) . . .	250

RÉSUMÉ

Le soufre (S) est un élément ubiquiste retrouvé sous forme de sulfates dans les aérosols primaires et secondaires. Une fois formé, le sulfate est stable et ne voit pas sa composition isotopique modifiée. Or, les concentrations en S dans les villes ne sont actuellement pas bien modélisées. Nous avons abordé ce problème via l'utilisation des compositions isotopiques du soufre dans les aérosols comme traceurs de sources ($\delta^{34}\text{S}$) et des processus physico-chimiques atmosphériques ($\Delta^{33}\text{S}$ et $\Delta^{36}\text{S}$). Des analyses sur les aérosols primaires issus de la combustion ont montré que les sulfates présents étaient d'origine secondaire, formés dans des conditions spécifiques aux chambres de combustion. Des analyses sur les aérosols urbains prélevés en air ambiant et sur les sulfinés ont montré que les sulfates peuvent provenir d'aérosols primaires et secondaires via l'oxydation du SO_2 . Les voies les plus connues (OH, H_2O_2 , O_2+TMI) ne permettent cependant pas d'expliquer l'ensemble des valeurs isotopiques. Nous avons ainsi testé l'implication de la voie d'oxydation via NO_2 , qui au final ne permet pas non plus d'expliquer les fortes anomalies $\Delta^{33}\text{S}$ jusqu'à 0.5 ‰ enregistrées par les aérosols urbains. D'autres voies d'oxydation, telles que celles impliquant les radicaux de Criegee ou la photochimie des nitrates, restent alors à être explorée.

Mots clefs : Multi-isotopie, soufre, aerosols, urbains, voie d'oxydation

INTRODUCTION GÉNÉRALE

Impacts sociétales et environnementales

La pollution atmosphérique est définie comme une dégradation de la qualité de l'air due à une forte émission de particules et de gaz dans l'atmosphère. Ces constituants, au-delà d'une concentration deviennent nuisibles pour l'homme et l'environnement et sont nommés polluants. Il existe des pollutions d'origines multiples ; celles industrielles, photochimiques, les pluies acides, l'amincissement de la couche d'ozone, le réchauffement climatique en sont les résultantes les plus médiatiques. Ces phénomènes sont généralement couplés puisqu'une espèce chimique peut être d'origine anthropique, réagir dans l'atmosphère lors de réactions photochimiques et avoir des conséquences directes sur le réchauffement climatique.

Actuellement, plusieurs villes souffrent de pollutions aiguës pouvant être illustrées par un nuage épais limitant la visibilité, appelé le smog. Sa présence engendre un coût économique au vu de la baisse du tourisme dans les grandes villes impactées, mais également un coût sanitaire puisqu'en fonction de leurs tailles, les aérosols peuvent entraîner des problèmes de santé [[Lelieveld et al., 2015](#)] estimés à 3.7 millions de décès prématurés dans les zones urbaines et rurales [[World Health Organization](#)]. Ce nuage est constitué majoritairement d'aérosols qui, par définition, représentent un ensemble de composés solides ou liquides en suspension dans une phase gazeuse.

Les aérosols troposphériques (0 à 8-15 km) sont l'objet d'un intérêt particulier puisqu'ils ont également un effet sur le climat. Leurs bilans radiatifs restent encore mal contraints mais tendent à montrer qu'ils sont négatifs (Figure 1). Si le bilan radiatif de nombreux gaz a été déterminé avec précision, celui des aérosols

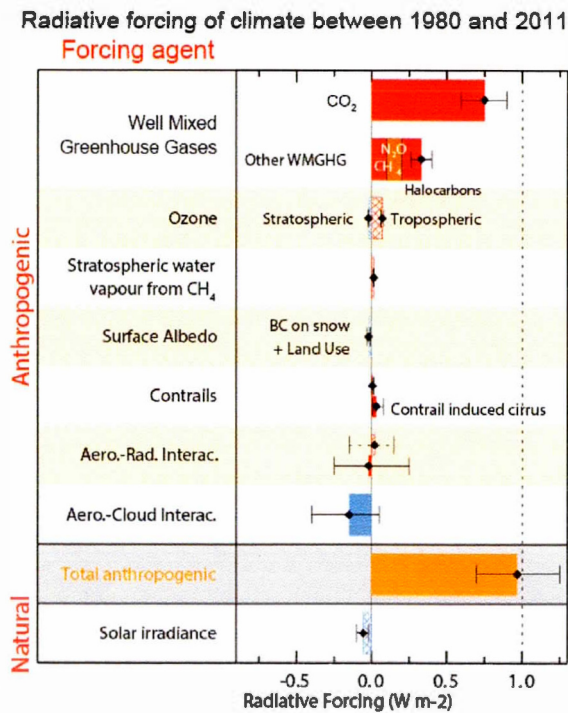


FIGURE 1 – Bilan radiatif du climat entre 1980 et 2011 [Myhre et al., 2013]. A ce jour, les bilans radiatifs liés aux aérosols sont très variables, témoignés par une barre d'erreur importante dont la moyenne est située à 0 W.m⁻².

présente la barre d'erreur la plus élevée témoignant de leurs complexités. Ces derniers influent en effet sur le climat via des effets directs par diffusion et absorption du rayonnement solaire dont l'effet combiné sur le rayonnement solaire est appelé extinction. La diffusion entraîne une diminution du rayonnement parvenant à la surface de notre planète aboutissant à un refroidissement jusqu'à quelques degrés en surface. D'autre part, les aérosols vont absorber le rayonnement entraînant alors un réchauffement dans la couche où ils se trouvent [Myhre et al., 2013, Penner et al., 1992] et modifier le profil vertical de température dans l'atmosphère. L'extinction est différente selon l'altitude où sont présents les aérosols ; pour des aérosols troposphériques de basse altitude, la diffusion domine tandis qu'à haute altitude, c'est l'absorption. Les aérosols vont également influencer le cycle des nuages par des effets indirects puisqu'ils peuvent devenir des noyaux de condensation (CCN ou Cloud Condensation Nuclei) augmentant leurs concentrations dans l'atmosphère (une partie plus détaillée de la formation des CCN sera présentée au lecteur ultérieurement). L'augmentation de CCN entraîne une augmentation du nombre de gouttelettes dans le nuage. Cela a pour conséquence d'une part une augmentation de l'albédo et donc de la réflectivité des nuages [Penner et al., 2006, Ramanathan et al., 2001] et d'autre part une diminution de la fréquence des précipitations rallongeant ainsi la durée de vie du nuage. Les aérosols vont donc augmenter de manière importante la couverture nuageuse, et modifier le cycle hydrologique [Albrecht, 1989, Levy et al., 2013, Ramanathan et al., 2005]

Les premières études portant sur les aérosols se sont particulièrement focalisées sur l'importance des différents acides présents dans les nuages, particulièrement les acides sulfurique et nitrique, produits très solubles dont la présence conjointe, qui plus est à forte concentration induit la formation de pluies acides. En effet, dans les années 1960, ou plus précisément lors du début de la révolution industrielle, le soufre a été une cause de pollution majeure.

Durant cette période, une des principales sources d'énergie était la combustion du charbon qui s'est avérée -puisque'il est riche en soufre - être un processus émettant de grandes quantités de soufre sous forme de dioxyde de soufre (SO_2). Ce dernier, par oxydation, se transforme en un produit très soluble, l'acide sulfurique. Il existe deux types d'oxydations du SO_2 , l'oxydation en phase gazeuse qui va induire la formation de noyaux de condensation (CCN), nécessaire à la formation des nuages ainsi que l'oxydation en phase aqueuse (dans une goutte d'eau composant le nuage) qui va modifier l'activité ainsi que la durée des vies des CCN préexistant [Benson and Lee, 2008, Kulmala et al., 2004, Mertes et al., 2005]. La présence conjointe d'acide nitrique à forte concentration, issue de l'oxydation des composés NO_x ($\text{NO}_2 + \text{NO}$), eux aussi largement d'origine anthropique induit la formation de pluies acides. Les conséquences sur l'environnement ont été nombreuses avec, parmi elles, des effets sur la végétation, lacs ainsi que les bâtis.

Outre cet aspect écologique, la forte concentration de SO_2 dans l'atmosphère affecte le patrimoine du pays en altérant les bâtis et sculptures construits en calcaires. Le SO_2 réagit avec les carbonates afin de former du gypse (CaSO_4). Sur la base de l'échelle de Mohs, la réaction ci-dessus forme un minéral (le gypse) d'une dureté inférieure à celle du minéral de départ (calcite), entraînant ainsi une fragilisation des bâtis et des sculptures. Le gypse, mélangé à des particules lessivées, forme des dépôts noirs communément appelés sulfins. Ces derniers sont donc témoins d'une forte concentration d'acides dans l'atmosphère. Très peu d'études sur les sulfins ont été entreprises, proposant tout de même des mécanismes afin de vérifier les relations de causes à effets qui restent difficiles à quantifier [Montana et al., 2008, Siegesmund et al., 2007, Török, 2008].

Suite aux politiques de diminution des émissions des particules fines et de SO_2 , l'étude de Myhre et al. [2006] montre que la concentration de SO_2 totale dans l'atmosphère varie de nos jours mondialement de 0,5 à $14 \mu\text{g.m}^{-3}$ (Figure 2). Cette

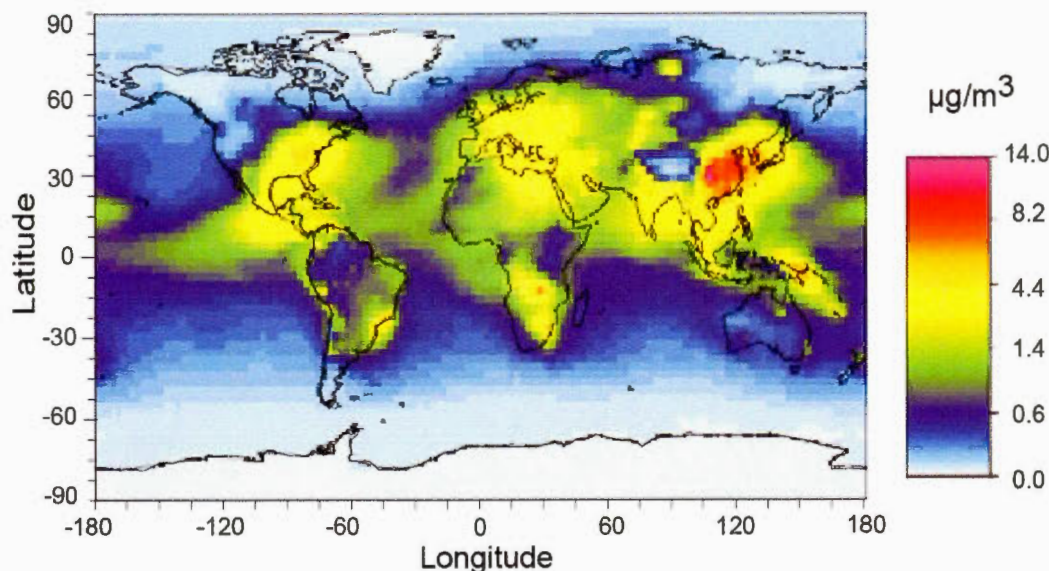


FIGURE 2 – Modélisation des colonnes totales en SO₂ dans le monde. Les concentrations varient d'un ordre de grandeur avec un maximum de concentration en Chine. L'échelle n'est pas linéaire [Myhre et al., 2006]

concentration de S reste en partie anthropique, puisqu'elle est majoritairement issue de la combustion de charbon et d'huile dans les centrales, des industries, mais également des moyens de locomotion [Alastuey et al., 2006, Becagli et al., 2012, Birmili et al., 2006, Nicolás et al., 2008, Viana et al., 2014, Wählin et al., 2006]. La partie anthropique contribue ainsi jusqu'à 80% des émissions globales de SO₂ [Chin et al., 2000, Smith et al., 2011], émissions qui sont hétérogènes car accrues dans l'hémisphère nord comparé à l'hémisphère sud, qui est, lui, dominé par des sources naturelles (40% d'origine anthropique) [Gondwe et al., 2003].

Bien que les émissions anthropiques de soufre aient diminué dans l'atmosphère, la concentration des aérosols anthropiques reste élevée en zone urbaine. Mieux contraindre la formation de sulfates permettrait ainsi de mieux comprendre la formation des aérosols, paramètre important dans les modélisations climatiques.

Objectifs de cette étude

Ainsi, dans ces travaux de thèse, nous nous proposons de déterminer les abondances relatives des quatre isotopes stables du S présent dans les sulfates dans différents constituants atmosphériques en zone urbaine. En effet, les sulfates formés sont stables de sorte à ce que la composition isotopique du soufre n'évolue pas au cours du temps. Ainsi l'utilisation du rapport $^{34}\text{S}/^{32}\text{S}$ a longtemps été utilisé comme traceurs de sources dans les aérosols. Cependant, une utilisation de la sorte suppose que les sulfates analysés sont uniquement primaires et ne prennent pas compte des sulfates secondaires. Ces derniers peuvent voir leurs compositions isotopiques modifiées lors de l'oxydation. Or, l'utilisation des rapports $^{33}\text{S}/^{32}\text{S}$ et $^{36}\text{S}/^{32}\text{S}$ ont récemment montré leur potentiel à tracer les processus physico-chimique atmosphérique.

Ainsi, il sera possible de tester le potentiel des multi-isotopes du soufre à tracer les sources ainsi que les différents processus impliqués dans l'atmosphère. L'analyse dans différents constituants atmosphériques permettrait ainsi d'obtenir une vue d'ensemble des réactions présentes dans l'atmosphère.

Ce manuscrit de thèse s'articule autour d'études dans différents constituants retrouvés dans l'atmosphère. Le chapitre 1 permet dans un premier temps d'introduire le contexte des travaux effectués et des connaissances sur le soufre dans les aérosols. Le sujet portant sur l'utilisation des propriétés isotopiques du soufre, une partie importante de ce chapitre est dédiée à la présentation et à l'utilisation de l'isotopie dans la caractérisation des aérosols. Les techniques d'analyses ainsi que les protocoles sont présentés dans le chapitre 2. La faible teneur en soufre dans les aérosols a nécessité une amélioration des techniques utilisées pour l'analyse isotopique du soufre. Cette amélioration a donné lieu à un article publié dans la revue *Rapid Communication in Mass Spectrometry*. Le chapitre 3 aborde

les expériences et mesures effectuées dans des aérosols primaires. Le chapitre 4 présente des mesures effectuées dans des aérosols prélevés en air ambiant dans une zone urbaine. Des aérosols primaires et secondaires sont ainsi attendus et une discussion sera consacrée aux différentes voies d'oxydation du SO_2 . Le chapitre 5 présente une expérience permettant de caractériser une nouvelle voie d'oxydation du SO_2 . Enfin le chapitre 6, présente des mesures effectuées dans les sulfines, qui ont montré également un potentiel comme traceurs de la composition chimique atmosphérique. Enfin le dernier chapitre présente la synthèse des résultats des travaux de thèse ainsi que les perspectives de recherches sur l'utilisation des isotopes du soufre dans les aérosols.

CHAPITRE I

LE SOUFRE DANS LES AÉROSOLS

I.1 Le cycle des aérosols

Du fait des effets environnementaux qu'induisent les aérosols, il est nécessaire de mieux comprendre leurs formations. Ces derniers sont des objets complexes puisqu'il existe deux grands types. Les aérosols peuvent être émis directement de façon naturelle ou anthropique dans l'atmosphère auquel cas ils sont qualifiés de primaires, ou au contraire être issus de transformations physico-chimiques dans l'atmosphère notamment au travers de divers mécanismes d'oxydation et sont alors décrits comme secondaires. Aérosols primaires et secondaires sont éliminés de l'atmosphère par dépôt sec ou humide, également détaillés par la suite (Figure I.1).

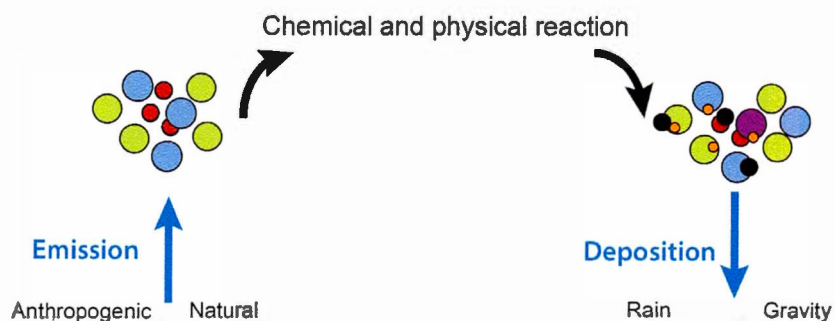


FIGURE I.1 – Cycle simplifié de la formation et évolution d'un aérosol. Ces derniers sont émis dans l'atmosphère de façon primaire ou issus de transformations physico-chimiques notamment via différentes voies d'oxydation. Ils sont ensuite éliminés par dépôt.

I.1.1 Présentation générale et intérêt pour le soufre

Dans une population de particules, la distribution des tailles de particules suit plusieurs modes. Il en existe quatre (Figure I.2) dont (1) le mode nucléation qui rassemble les particules de diamètres inférieurs à 10 nm, (2) le mode Aitken qui comprend les particules de diamètres compris entre 10 et 100 nm, (3) le mode accumulation (0,1 à 0,8 μm) ainsi que (4) le mode grossier ($> 0,8 \mu\text{m}$) qui est issu de processus mécaniques englobant les aérosols primaires [Whitby, 1977]. Les modes nucléation et Aitken constituent les particules dites fines, et les modes accumulation et grossier constituent les particules dites grossières. Selon les distributions en nombre, en masse, en surface, ou en volume, les contributions des quatre différents modes peuvent varier. Il est aisé de différencier les aérosols primaires des secondaires par leur taille puisque la plus grande taille des aérosols secondaires (0,2 μm) est inférieure à la plus petite taille des aérosols primaires (1 μm) (Figure I.2)

Bien que le soufre soit majoritairement présent dans la fraction fine des aérosols, c'est à dire qu'il est contenu dans les aérosols secondaires, le soufre est également présent dans la fraction grossière tant dans les aérosols primaires urbains que naturels [Bardouki et al., 2003, Wall et al., 1988] (Figure I.3). Ainsi dans notre cas, nous nous intéresserons à l'intégralité de ces modes, étudiant les aérosols ayant des diamètres inférieurs à 10 μm , appelés PM_{10} . Les différentes parties du cycle atmosphérique sont présentées par ordre chronologique et appliquées dans le cas du soufre.

I.1.2 Émissions primaires

Le soufre est présent dans de nombreux réservoirs dont les plus importants sont l'océan, la pédosphère et la lithosphère. Il est émis sous forme de différentes

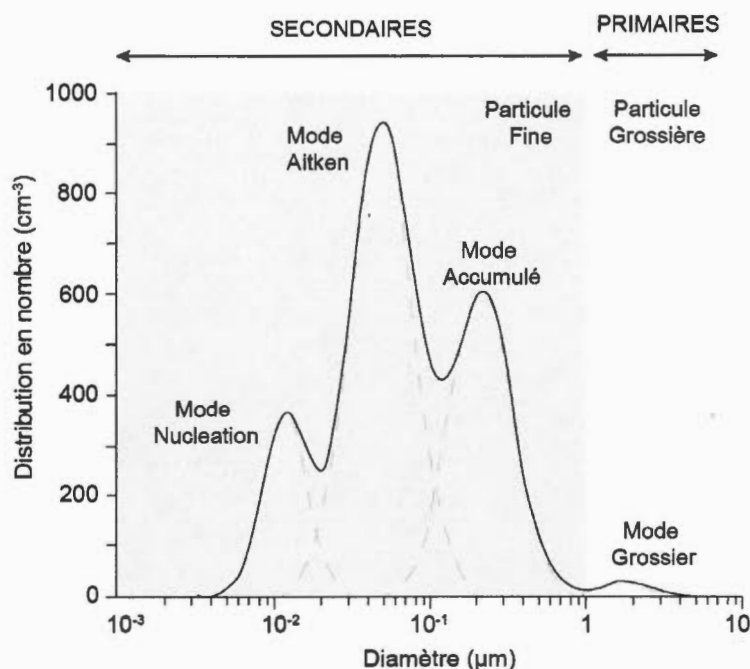


FIGURE I.2 – Distribution globale en nombre des modes de particules existants modifié de [Whitby, 1977]. Le mode Aitken est le plus représenté, suivi du mode accumulé, nucléation et grossier. Les profils sont différents suivant la distribution considérée (nombre, volume ou surface)

molécules couvrant divers degrés d'oxydation [Delmas et al., 2005, Freney et al., 1983]. L'atmosphère est au contraire un petit réservoir puisque les espèces soufrées ont un temps de résidence court (Tableau I.1) ; il s'agit d'un réservoir de transition. Les flux d'échanges à travers le réservoir atmosphérique sont donc importants et le flux de sortie correspond principalement aux aérosols (Figure I.4). Sur cette figure sont présentés les différents réservoirs, mais seule la partie atmosphère sera détaillée [Berresheim et al., 1995].

Dans l'atmosphère, le soufre est présent sous trois formes : réduite (-II), oxydée sous la forme (+IV) comme dans le cas du SO_2 ou oxydée sous la forme (+VI) ce qui correspond aux sulfates SO_4^{2-} . De façon plus précise, une multitude d'espèces gazeuses coexistent dans l'atmosphère, mais avec des quantités plus faibles. On y

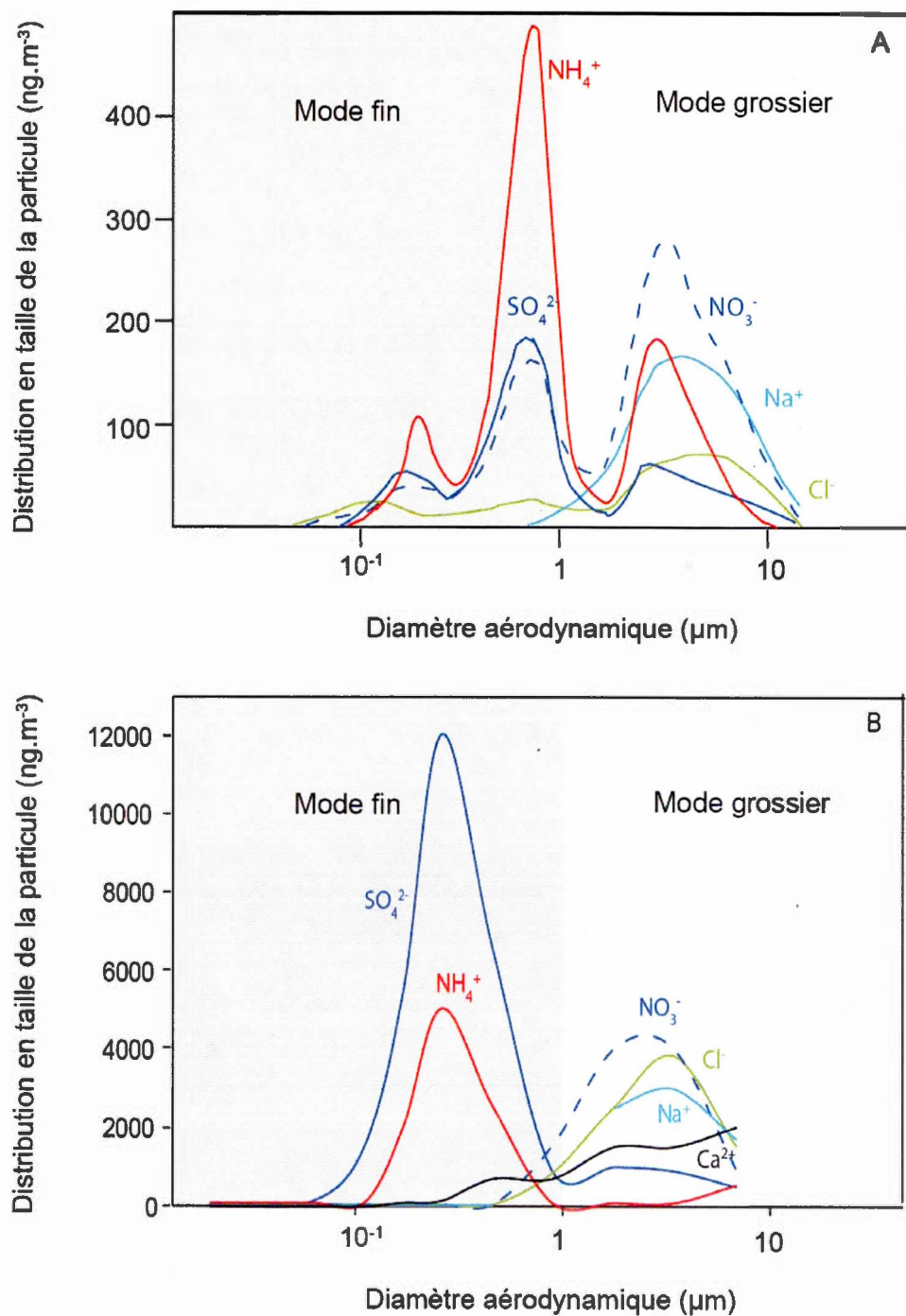


FIGURE I.3 – Composition chimique d'aérosols caractéristiques d'un milieu (A) anthropique (B) marin. Dans tous les cas, le soufre est un élément non négligeable dans le mode fin. D'après [Bardouki et al., 2003, Wall et al., 1988]

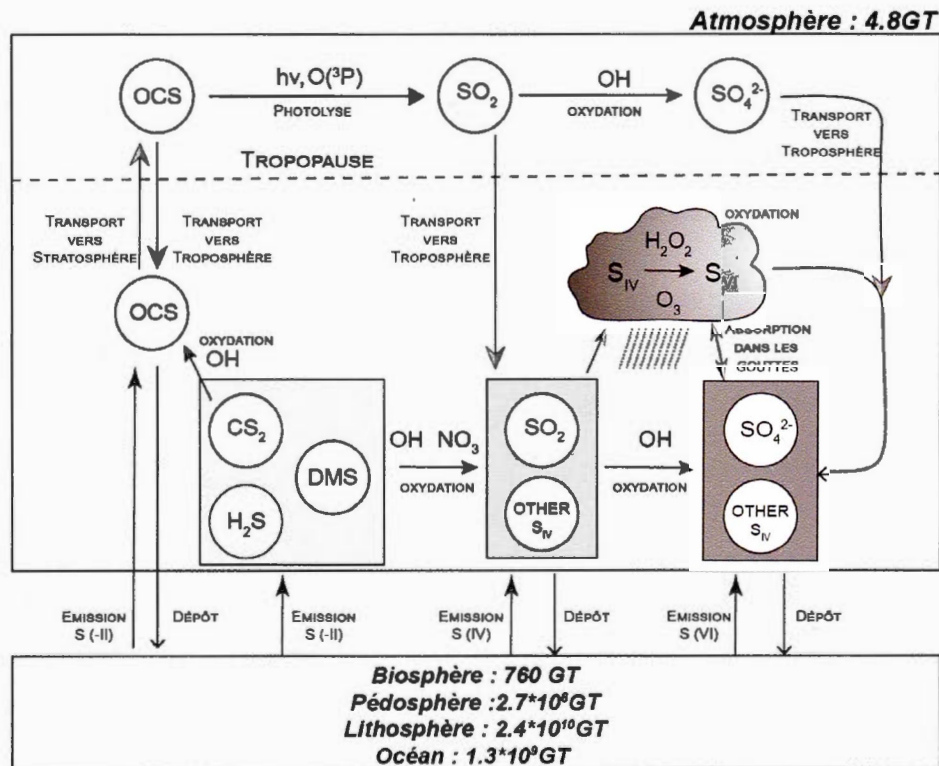


FIGURE I.4 – Espèces soufrées avec les voies majoritaires d'oxydation. Modifié d'après [Berresheim et al., 1995, Delmas et al., 2005, Freney et al., 1983]

retrouve entre autres les acides méthane sulfoniques ou MSA issus de l'oxydation du sulfure de diméthyle (DMS de formule CH_3SCH_3) émis par le phytoplancton, le sulfure de carbone (CS_2), ainsi que l'oxysulfure de carbone (OCS). Toutes les espèces ne sont pas caractérisées par les mêmes temps de résidences et flux entrant et sortant (Tableau I.1).

Les formes réduites sont particulièrement rares du fait de leur réactivité dans un milieu oxydant s'exprimant ainsi par un temps de résidence court (0.5 à 2 jours) [Seinfeld and Pandis, 2012]. Le S est principalement émis sous forme de SO_2 bien que son temps de vie soit relativement faible (2 jours) et prédomine sur une espèce telle que OCS dont le temps de résidence est de 7 ans mais pour laquelle la quantité atteint 2.50GT [Seinfeld and Pandis, 2012, Svoronos and Bruno, 2002,

TABLE I.1 – Temps de vie moyen et flux des espèces soufrées dans l'atmosphère
[Seinfeld and Pandis, 2012, Tomasi and Lupi, 2017]

Réservoir	Temps de résidence	Quantité (Tg)	Flux entrant annuel (Tg/an)	Flux sortant annuel (Tg/an)
H ₂ S	2 jours	0.03	7(Sols et Marais)	7(vers réservoir SO ₂)
SO ₄ ²⁻	5 jours	1.20	3(Volcanisme) 80(réservoir SO ₂)	10(Dépôt sec) 73(Dépôt humide)
SO ₂	2 jours	0.30	7 (réservoir H ₂ S) 3 (Combustion Biomasse) 10 (Volcanisme) 75 (Anthropique) 25 (réservoir DMS) 0.5 (réservoir CS ₂)	80 (vers réservoir SO ₄ ²⁻) 40 (Dépôt sec) - - - -
CS ₂	1 semaine	0.10	0.7 (Sols) 0.3 (Biogénique océan)	0.5 (vers réservoir SO ₂) 0.5 (vers réservoir OCS)
DMS	0.5 jour	0.05	25(Biogénique océan)	25 (vers réservoir SO ₂)
OCS	7 années	2.50	0.3 (Biogénique océan) 0.3 (Sols) 0.5 (réservoir CS ₂)	0.9 (Dépôt sec) 0.2 (vers Stratosphère) -

Tomasi and Lupi, 2017]. Ainsi, bien que l'OCS domine en terme de concentration, sa faible réactivité en fait une espèce *a priori* négligeable du point de vue réactivité dans la troposphère. Ceci est confirmé par les différents flux où le flux sortant de SO₂ atteint 120 Tg/an surpassant de loin celui de l'OCS (1 Tg/an). De par sa faible réactivité, l'OCS est le seul élément transporté vers la stratosphère où il sera photodissocié. Cette molécule est l'objet d'études depuis quelques années [Leung, 2003] qui se sont intéressées à l'origine des *stratospheric sulfate aerosols* (SSA) et ont démontré que les OCS étaient leurs précurseurs. L'étude de Chin and Davis [1995] est un autre exemple qui montre que 10 % des OCS est détruit dans la stratosphère, le reste étant réinjecté dans la troposphère.

Les émissions de gaz et particules, et notamment des différentes espèces soufrées gazeuses tous degrés d'oxydation confondus, sont dues à deux grandes sources,

les sources naturelles et les sources anthropiques. Les émissions anthropiques dominent largement, atteignant pour le soufre 75 Tg/an, quand les émissions naturelles sont deux fois moins importantes [Delmas et al., 2005, Klimont et al., 2013, Kloster et al., 2006, Tomasi and Lupi, 2017]. Les flux des différentes espèces proposés par Tomasi and Lupi [2017] sont cohérents avec ceux proposés dans la littérature, avec une erreur moyenne de 0.7 Tg/an pour les flux supérieurs à 1 Tg/an et de 0.1 Tg/an pour des flux inférieurs à 1 Tg/an.

I.1.2.1 Sources naturelles

Dans cette sous-partie, nous dresserons la liste des différentes sources émettrices d'aérosols et examinerons si elles sont également émettrices d'espèces soufrées puis nous déterminerons des marqueurs chimiques afin de les différencier. Nous proposons ici une liste non exhaustive. Quatre grandes sources d'aérosols naturelles sont généralement identifiées : terrigène, marine, biogénique et de combustion de la biomasse/volcanisme (Figure I.5). Ce sont principalement des aérosols appartenant à la fraction grossière, allant jusqu'au micromètre. Ils peuvent être générés par érosion éolienne, des processus d'abrasion, de frottement ou de combustion. De fait, la composition chimique de ces aérosols est directement liée à la composition des substrats à partir desquels ils sont formés. Les rapports chimiques obtenus lors d'analyses chimiques sont donc de bons marqueurs de sources.

L'océan est un réservoir important avec un budget de $1.3 \cdot 10^9$ GT de soufre (Tableau I.1 et Figure I.4). Il émet essentiellement du DMS, OCS, CS₂, qui vont tous, à terme, s'oxyder en SO₂ ou se déposer. Les flux entrants sont présentés dans le tableau I.1. La forte contribution de l'océan dans le bilan du soufre nécessite de prendre en compte son apport. Du fait que les aérosols marins sont composés de plusieurs espèces telles que les sels de mer de composition connue (Na et Cl par exemple) et que les aérosols secondaires contiennent peu de Na, la fraction

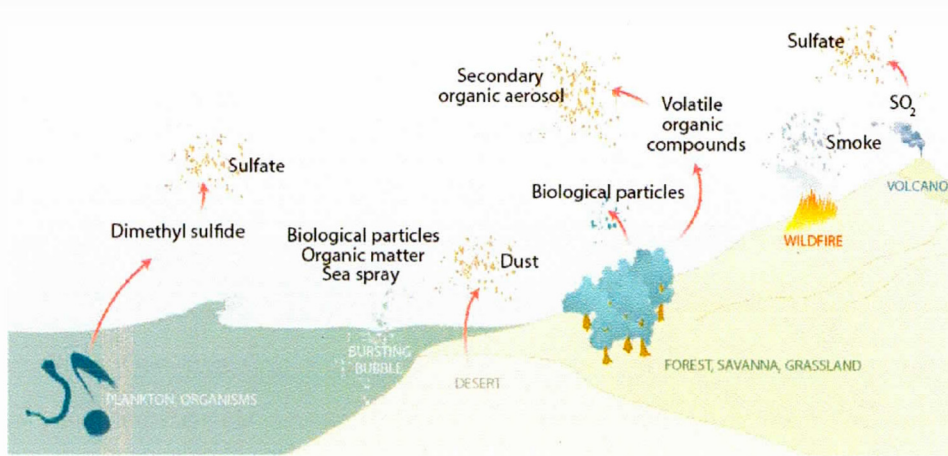


FIGURE I.5 – Sources d'émissions naturelles des aérosols primaires (*Sea spray*, les poussières, la fumée issue de la combustion et les particules biogéniques telles que les pollens, les microbes) et les aérosols secondaires (sulfates issus de l'oxydation du DMS et les *Volatile Organic compounds* (VOC)[[Andreae, 2007](#)]).

marine peut ainsi être déduite à partir des rapports de concentration. Prenons l'exemple de la contribution de l'eau de mer dans le budget du soufre présent dans les aérosols. L'eau de mer contient 2.7 g/kg de sulfate et 10.7 g/kg de sodium. Le rapport de concentration SO_4/Na exprimé en g/kg donne une valeur de 0.252. Ainsi, en supposant que Na ne provient que de l'eau de mer, la concentration en SO_4 apportée par l'eau de mer dans une population d'aérosols notée $\text{SO}_{4\text{SS}}$ équivaut à

$$\text{SO}_{4\text{SS}} = 0.252 * \text{Na} \quad (\text{I.1})$$

De là, par bilan de masse on a :

$$\text{SO}_{4\text{NSS}} = \text{SO}_{4\text{total}} - \text{SO}_{4\text{SS}} \quad (\text{I.2})$$

Où $\text{SO}_{4\text{NSS}}$ est la contribution de sulfates non marins (*Non sea sulfate*) et $\text{SO}_{4\text{total}}$

est la concentration de sulfates totale mesurée.

Les aérosols terrigènes ou crustaux, généralement désertiques, sont également composés de plusieurs espèces bien que contenant peu d'espèces soufrées. La répartition des émissions dans le monde est très hétérogène et certains éléments chimiques sont utilisés comme marqueurs des aérosols crustaux tels que Al, Si, Fe [Koçak et al., 2007, Nicolás et al., 2008, Remoundaki et al., 2011]. Il est également possible d'utiliser le Ca bien que celui-ci n'est pas toujours considéré comme premier choix puisque de nos jours, celui-ci est également émis en de faibles proportions par les actions anthropiques et en de plus faibles proportions par l'eau de mer. Les compositions en Al, Si, Fe et Ca de la croûte utilisées pour déterminer la contribution crustale dans les aérosols sont celles présentées par Rudnick and Gao [2003].

Les aérosols biogéniques, communément appelés bioaérosols comprennent les pollens, les spores, des bactéries, des protozoaires ou encore des virus. L'activité biogénique est présente partout (océans et sols) et est associée à une très grande diversité de molécules organiques. Du fait de cette large gamme de processus d'émissions, les bioaérosols sont représentés dans toutes les gammes de tailles. Ils peuvent avoir plusieurs origines ; naturelles via les bactéries contenues dans les *jet drop*. Ce sont des gouttelettes émises suite à l'éclatement d'une bulle d'air en surface, phénomène appelé *bursting bubble* [Blanchard and Syzdek, 1972]. Ils peuvent être aussi anthropiques via les fertilisants utilisés dans l'agriculture [Spendlove, 1974]. Les bioaérosols sont constitués de plusieurs molécules organiques telles que des sucres, des acides carboxyliques, des protéines ou de la cellulose, tous étant des constituants nécessaires au développement de ces organismes. Bien que des études aient utilisé le P, K ou encore le NH_4 pour caractériser les aérosols biogéniques [Artaxo and Hansson, 1995, Graham et al., 2003, Guyon et al., 2003], leur estimation reste très variable pour ne pas dire inconnue. De fait, il n'existe pas aujourd'hui de

marqueurs chimiques fiables permettant de les tracer mais plutôt des marqueurs biologiques qui ne seront pas présentés au cours de cette thèse. Du fait que leurs contributions (1000Tg/an) sont inférieures aux aérosols terrigènes (2000Tg/an) et marins (3300Tg/an) [Tomasi and Lupi, 2017], les aérosols biogéniques seront négligés dans la suite de ce travail.

Les aérosols issus de la combustion encore appelés cendres, peuvent être d'origine naturelle (combustion de la biomasse et volcanisme) ou d'origine anthropique. Ces différents milieux sont des sources de SO_2 mais également de particules de sulfates. Du fait que la combustion génère des suies, particules solides riches en carbone (*black carbon* ou BC) mais également en K, ce dernier est généralement utilisé comme marqueur de cette source [Andreae, 1983], les quantités de K dans les sels de mers (0.4g/kg) et dans les poussières désertiques étant en concentration beaucoup plus faibles. Plus récemment, l'étude de Mahowald et al. [2008] suppose le Mg comme marqueur. Des études ont montré que le K couplé à la taille de l'aérosol pourrait être un marqueur intéressant. Si K est relié à des particules fines, alors l'aérosol proviendrait de la combustion de la biomasse [Echalar et al., 1995], tandis que K couplé à des aérosols de fraction grossière serait un marqueur de particules biogéniques [Graham et al., 2003].

I.1.2.2 Sources anthropiques

Les sources anthropiques sont plus nombreuses, diversifiées et sont également des émettrices de SO_2 et de particules de sulfates. Les principales sources sont issues de la combustion de combustibles fossiles (charbon, gaz, pétrole) nécessaires à la production d'énergie, mais également utilisés pour des usages dérivés tels que le transport et la régulation thermique. Les éléments métalliques et traces tels que le V, le Pb, le Zn, et le Sr sont généralement de bons traceurs puisqu'ils sont émis exclusivement par l'action anthropique [Denjean et al., 2016, Widory et al., 2004].

Il est possible de distinguer plusieurs catégories de sources, dont les moyens de transport (maritimes, aériens, ainsi que les véhicules motorisés terrestres) et les rejets provenant des industries chimiques et incinérateurs. Pour certains pays, il faut aussi considérer les fonderies ainsi que les chaufferies collectives. L'ensemble des marqueurs chimiques présentés est reporté dans le Tableau 1.2.

Le transport terrestre par véhicules motorisés est la source la plus importante, et est une des plus grandes sources tant en émission de particules que de gaz [World Health Organization]. La nature et les taux d'émission sont dépendants des carburants (essence ou diesel) qui sont généralement tous composés de S. De nos jours, la concentration maximale de S tolérée est de 50 ppm, et ceux dont la concentration maximal est de 10 ppm de S sont considérés comme étant des carburants "non émetteurs de S" [Ristovski et al., 2006]. Plusieurs études permettent de caractériser et quantifier cette source d'aérosols via la géochimie de divers éléments tels que : C, K, Cr, Rb, Cu, Zn [Alastuey et al., 2006, Birmili et al., 2006, Nicolás et al., 2008, Wåhlin et al., 2006]. Par la suite, nous considérerons Cu et Zn comme marqueurs des véhicules motorisés puisqu'ils sont les plus communément acceptés.

Les transports par voie maritime sont une source importante de S, NO₂ (pouvant contribuer jusqu'à 24% de l'émission), mais également de PM₁₀ et de PM_{2.5} allant respectivement jusqu'à 7% et 14% [Viana et al., 2014]. Une étude a montré que le rapport V/Ni était un excellent traceur de transports par voie maritime, avec une gamme de valeurs caractéristiques allant de 2.5 à 3.5. Ces deux éléments seraient plus particulièrement des traceurs d'huiles lourdes largement utilisées comme carburant pour les bateaux [Becagli et al., 2012] et peuvent être par conséquent distinguées d'autres carburants tels que le diesel.

Les transports par voie aérienne sont également une grande source de pollution

atmosphérique en soufre [Kinsey et al., 2011]. Les rejets ont été analysés chimiquement et les analyses ne montrent pas au premier abord de marqueur spécifique. La distribution des métaux et des éléments chimiques tels que N, S, Na, Ca, Zn, Ba, Sn, Cr, Ni, V et Al est très dépendante de l'appareil considéré [Abegglen et al., 2016, Agrawal et al., 2008, Vander Wal et al., 2016]. L'étude [Abegglen et al., 2016] propose que la présence conjointe de Co et Zr soit un traceur des appareils aériens. Ces éléments étant rares dans les autres sources d'aérosols cités précédemment, ils seraient exclusivement retrouvés dans les particules prélevées sur les aubes de turbines des avions.

Les activités industrielles sont également une source importante d'émission de particules ainsi que de gaz. Elles dominent largement les émissions naturelles et sont une des plus grandes sources anthropiques. Ces activités sont responsables de la présence de Cu, Ti, Zn, P et de façon plus sporadique, le As, Pb, Sb, Ni, Cd et V dans les aérosols [Alastuey et al., 2006]. A ce jour, il n'existe pas de marqueurs distincts.

Les incinérateurs ainsi que les chaufferies collectives forment des cendres également enrichies en K qui présentent les mêmes caractéristiques que celles issues de la combustion en milieu naturel. Généralement, les marqueurs de cette source d'émission sont organiques. L'étude de Hedberg et al. [2002] montre que le rapport K/Ca est un excellent indicateur du type de combustion puisqu'un rapport de K/Ca : 30-330 est caractéristique d'un feu de bois alors qu'un rapport de K/Ca : 0.8 est caractéristique d'une combustion liée au trafic.

Les fonderies ainsi que les mines, dépendamment du pays et de la zone étudiée, sont également une source importante d'émission. La présence de Pb, Sr, Ni et de As permet de marquer ces sources [Rathnayake and Schwab, 2016]. D'autres éléments tels que le Pb sont des marqueurs isotopiques permettant de distinguer

TABLE I.2 – Marqueurs chimiques des différentes sources naturelles et anthropiques, liste non exhaustive ne prenant pas en compte les marqueurs organiques

Type	Sources	Espèce utilisée comme marqueur
Naturel	Terrigène	Al, Fe, Si, Ca
	Combustion	K, BC, Ca
	Maritime	Na, Cl
	Biogénique	-
Anthropique	Véhicule motorisé	Cu, Zn
	Bateau	V, Ni
	Avion	Co et Zr
	Activité industrielle	P, Cu, Ti, Zn, Pb
	Fonderies	Pb, Sr, Ni

les différents pôles [Komárek et al., 2008]

Certains éléments chimiques inorganiques semblent être de bons traceurs des sources d'aérosols. Mais l'identification est difficile et nécessite généralement des analyses statistiques telles que les analyses par composantes principales (ACP) ou des factorisations matricielles positives (PMF) afin de mettre en évidence et quantifier les différentes sources [Kim et al., 2003, Lee et al., 1999, Paatero and Tapper, 1994].

I.1.3 Modes de formations des aérosols secondaires

Pour rappel, deux types d'aérosols existent dans l'atmosphère : ceux émis directement sont qualifiés de primaires et ceux formés par des processus physico-chimiques (ou par conversion de gaz) sont qualifiés de secondaires. Ces derniers suivent plusieurs étapes illustrées dans la Figure I.6. La conversion de gaz commence par une étape d'oxydation de composés gazeux formant des produits semi-volatils à faible pression de vapeur saturante. Elle est suivie par des étapes de nucléation, de condensation et enfin une étape de coagulation [Seinfeld and Pan-

dis, 2012]. Bien que ces étapes soient représentées de façons distinctes dans le temps, elles sont en réalité couplées. Nous présenterons aux lecteurs chaque étape de façon succincte et montrerons que le soufre favorise la formation de nouvelles particules.

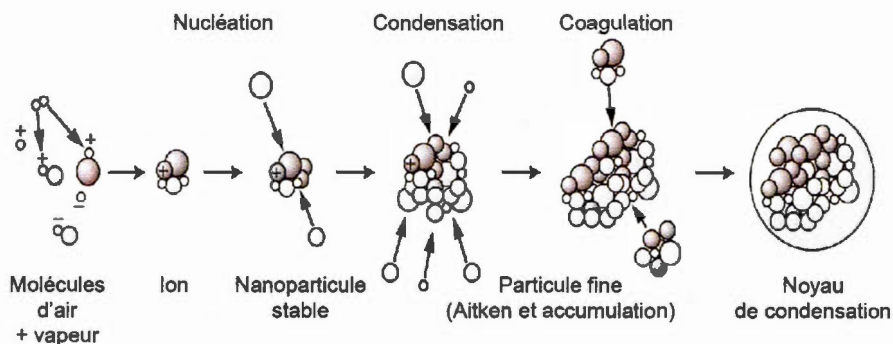


FIGURE I.6 – Différentes étapes impliquées dans la formation d'aérosols [Delmas et al., 2005]

I.1.3.1 Conversion des gaz en produits semi-volatils

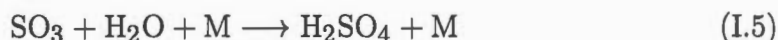
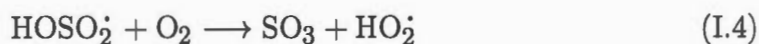
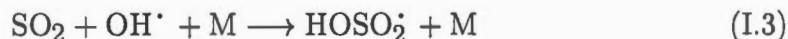
Cette étape est une étape importante dans la formation des aérosols secondaires et a fait l'objet de nombreuses études afin de mieux comprendre l'évolution des aérosols organiques secondaires. La conversion des gaz se déroule en plusieurs parties via tout d'abord une réaction chimique avec des oxydants atmosphériques formant des radicaux qui vont ensuite évoluer selon différentes voies réactionnelles en une espèce plus stable.

Dans le cas du soufre, le gaz SO_2 s'oxyde vers sa forme stable (particules de sulfates) selon plusieurs voies d'oxydations pouvant s'effectuer dans deux types de milieu : en milieu gazeux [Saltzman et al., 1983] ou au sein d'une goutte d'eau par voie aqueuse. L'oxydation en milieu gazeux ou oxydation homogène la plus connue est faite par OH tandis que l'oxydation par voie aqueuse ou oxydation

hétérogène est réalisée par différentes voies dont les plus connues sont celles par réaction avec l'O₂ en présence d'un catalyseur métallique ou TMI (*Transition Metal Intermediate*), avec H₂O₂, ou avec O₃.

I.1.3.1.1 Oxydation en phase gazeuse

Oxydation par OH Dans le cas d'une oxydation homogène, le SO₂ réagit selon les réactions suivantes jusqu'à formation de H₂SO₄ [Tanaka et al., 1994] :



Avec M un corps qui va permettre la stabilité du produit intermédiaire. Les premières études ont estimé l'importance de cette voie à 16% tandis que les études de Berglen et al. [2004] et Pierce et al. [2013] la réestime à 6%. La contribution de cette voie d'oxydation est ainsi bien plus faible que celle de l'oxydation hétérogène.

Oxydation par les complexes de Criegee Une autre voie considérée mineure depuis longtemps est présentée. L'oxydation via des complexes de Criegee a été suggérée importante dans des environnements riches en NO_x mais également en VOC (*Volatil Organic Compounds*) [Sarwar et al., 2013, 2014]. Les intermédiaires de Criegee stabilisés (SCI) sont issus de la stabilisation de biradicaux de Criegee eux même issus de la réaction entre une molécule organique et une molécule d'ozone. Le premier cas de SCI a été observé par Criegee [1975]. De nos jours, plusieurs études se sont intéressées à la réaction d'oxydation entre le SO₂ ainsi qu'un SCI pouvant provenir de différentes molécules organiques telles

que le limonène, formaldéhyde, ou encore α -pinène. Chaque coefficient de réaction a été déterminé [Berndt et al., 2014, Sipilä et al., 2014]. L'étude de Pierce et al. [2013] a estimé avec son modèle que même si l'oxydation avait lieu, celle-ci n'affecterait le budget du soufre régionale que de 4%, cette contribution pouvant être plus importante localement. L'étude de Sipilä et al. [2014] conclut de façon plus subtile, suggérant que l'oxydation via les SCI n'affecte pas que le SO_2 mais bien un ensemble de molécules avec des vitesses de réaction élevées.

I.1.3.1.2 Oxydation en phase aqueuse

Les sulfates proviennent également d'une réaction d'oxydation en phase aqueuse ou dite hétérogène car elle a lieu à la surface d'un corps. Les voies d'oxydations hétérogènes les plus connues sont celles via O_3 , $\text{O}_2 + \text{TMI}$, ou encore H_2O_2 [Seinfeld and Pandis, 2012]. Ces sulfates vont modifier l'activité des CCN en modifiant la taille de la particule et par conséquent impacter la durée de vie du nuage [Bradbury et al., 1999, Mertes et al., 2005]. Ce type d'oxydation a lieu essentiellement dans les nuages, avec au préalable une réaction de dissolution du SO_2 dans de l'eau. Il en résulte l'apparition de plusieurs espèces : le SO_2 hydraté ($\text{SO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$), l'ion bisulfite (HSO_3^-), et l'ion sulfite (SO_3^{2-}) (Figure I.7). L'espèce majoritaire est fonction du pH du milieu et varie entre 2 et 5. Dans l'atmosphère, le pH varie dans les zones urbaines de 3 à 7 faisant de l'ion bisulfite la forme majoritaire dans le milieu aqueux.

Les concentrations des différentes espèces soufrées utilisées par la suite suivent les équations suivantes [Seinfeld and Pandis, 2012] :

$$[\text{S(IV)}] = \text{H}_{\text{SO}_2} \text{P}_{\text{SO}_2} \left[1 + \frac{K_{s1}}{[\text{H}^+]} + \frac{K_{s1} K_{s2}}{[\text{H}^+]^2} \right] \quad (\text{I.6})$$

$$[\text{SO}_2 \text{H}_2\text{O}] = \text{H}_{\text{SO}_2} \text{P}_{\text{SO}_2} \quad (\text{I.7})$$

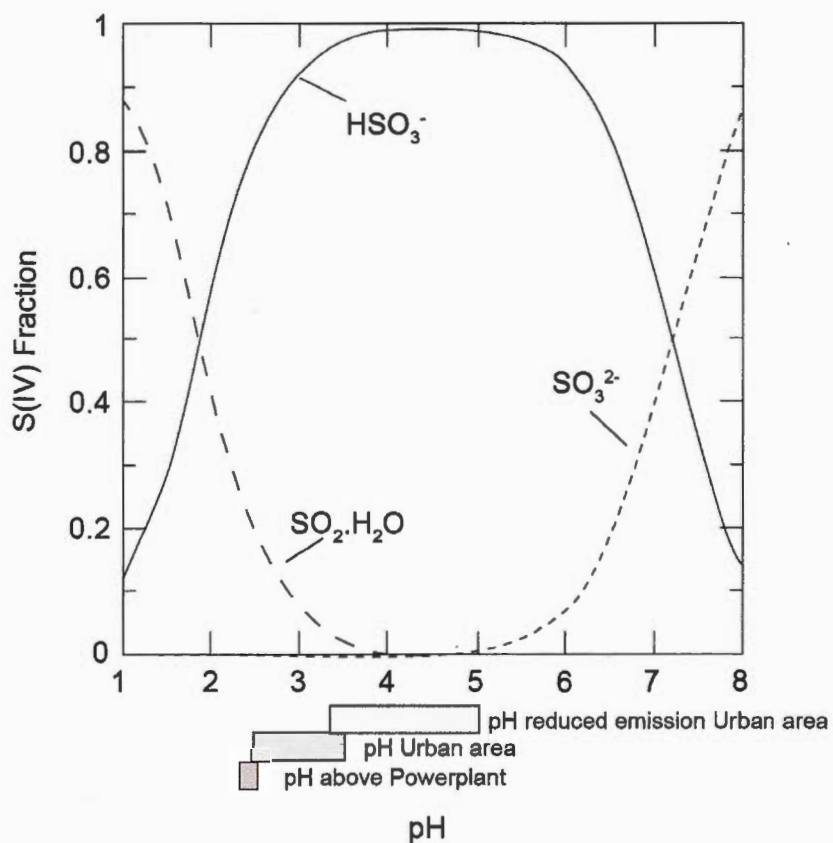


FIGURE I.7 – Fraction des espèces S(IV) par rapport au pH en milieu aqueux. La distribution est indépendante de la concentration en SO_2 du milieu. D'après [Seinfeld and Pandis, 2012]. Les pH dans différents milieux ont été reportés selon [Jaeschke, 1986]

$$[\text{HSO}_3^-] = \frac{H_{\text{SO}_2} p_{\text{SO}_2} K_{s1}}{[\text{H}^+]} \quad (\text{I.8})$$

$$[\text{SO}_3^{2-}] = \frac{H_{\text{SO}_2} p_{\text{SO}_2} K_{s1} K_{s2}}{[\text{H}^+]^2} \quad (\text{I.9})$$

Avec H_{SO_2} , le coefficient de Henry du SO_2 : $1,23 \text{ M.atm}^{-1}$, la pression de SO_2 considérée en atm, K_{s1} et K_{s2} des constantes d'équilibre définies comme :

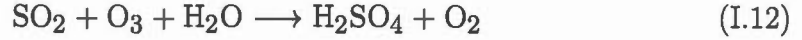
$$K_{s1} = \frac{[\text{HSO}_3^-][\text{H}^+]}{[\text{SO}_2\text{H}_2\text{O}]} = 1.3 * 10^{-2} \text{M} \quad (\text{I.10})$$

$$K_{s2} = \frac{[\text{SO}_3^{2-}][\text{H}^+]}{[\text{HSO}_3^-]} = 6.6 * 10^{-8} \text{M} \quad (\text{I.11})$$

L'ion bisulfite peut exister sous deux formes isomériques [Golding, 1960], $(\text{HS})\text{O}_3^-$ et $(\text{HO})\text{SO}_2^-$ qui, lors de leurs formations à partir du SO_2 , peuvent générer des fractionnements isotopiques sur les isotopes du soufre en enrichissant ou appauvrissant les isotopes minoritaires (typiquement le ^{33}S) [Eldridge et al., 2016]. Jusqu'à présent, seul l'effet lié à l'oxydation a été décrit par Harris et al. [2013a] en négligeant le faible fractionnement associé à la solubilisation du SO_2 [Eldridge et al., 2016] qu'il faudrait à l'avenir prendre en compte.

Les différentes réactions d'oxydation en phase aqueuse sont par la suite présentées mais leur contribution dans le bilan de production des sulfates atmosphériques sont à ce jour incertaines et seront présentées de façon qualitative. Certaines contributions auraient même été longtemps sous-estimées telle celle via $\text{O}_2 + \text{TMI}$ qui a été récemment ré-évaluée pouvant atteindre 58% en zone rurale [Harris et al., 2013b] alors qu'elle était généralement vue comme négligeable. Ces études expérimentales permettent de caractériser les fractionnements isotopiques au premier ordre lors de l'oxydation du SO_2 puisque la chimie impliquée dans une gouttelette est plus complexe que celle impliquée dans l'eau dans les expériences.

Oxydation par O_3 Une des premières voies d'oxydation possible et reconnue est celle effectuée via O_3 . Elle a pour réaction bilan :

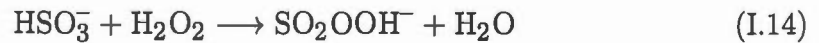


La cinétique de réaction est estimée selon :

$$-\frac{d[S(IV)]}{dt} = (k_0[SO_2H_2O] + k_1[HSO_3^-] + k_2[SO_3^{2-}]) \cdot [O_3] \quad (I.13)$$

Avec $k_0 = 2.4 \pm 1.1 \times 10^4 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$, $k_1 = 3.7 \pm 0.7 \times 10^5 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$, $k_2 = 1.5 \pm 0.6 \times 10^9 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ [Hoffmann, 1989, Seinfeld and Pandis, 2012]. Au vu des constantes de réactions présentées ci-dessus, la réaction est très rapide en présence de HSO_3^- et SO_3^{2-} quand le milieu possède un $pH > 4$. En raison de l'ubiquité de l'ozone, la réaction (1.11) est un puit efficace du SO_2 .

Oxydation par H_2O_2 Une deuxième voie d'oxydation est celle effectuée via H_2O_2 qui se déroule en deux étapes :



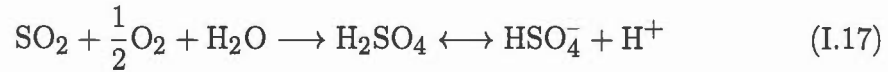
La cinétique de réaction est obtenue par :

$$-\frac{d[S(IV)]}{dt} = \frac{(k_3[H^+][H_2O_2][HSO_3^-])}{1 + K[H^+]} \quad (I.16)$$

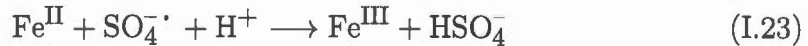
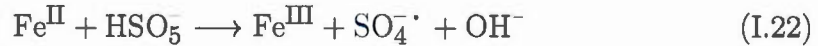
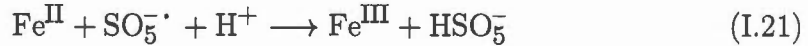
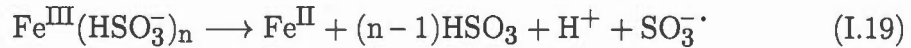
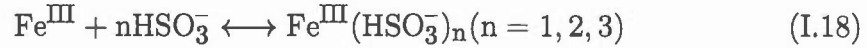
Avec $k_3 = 7.5 \pm 1.2 \times 10^7 \text{ M}^{-2}\text{s}^{-1}$ et $K = 13 \text{ M}^{-1}$ à 298K [Hoffmann, 1989] Cette réaction est la plus rapide et n'est pas dépendante du pH. Du fait de son fort pouvoir oxydant et de sa réactivité, H_2O_2 ne coexiste pas avec le $SO_{2\text{ aq}}$

dans le milieu aqueux. Cette voie d'oxydation est donc directement fonction de la concentration disponible de H_2O_2 dans l'atmosphère.

Oxydation par $\text{O}_2 + \text{TMI}$ (*Transition Metal Intermediate*) Une troisième voie d'oxydation qui a longtemps été négligée est celle de l' O_2 catalysé par les TMI. Sa contribution a été récemment réévaluée pour différents milieux pouvant varier de 1% dans les milieux urbains à 58% dans les milieux ruraux [Harris et al., 2013b]. Les TMI sont des catalyseurs dont les plus connus sont le fer ainsi que le manganèse. Cette troisième voie est définie telle que :



Bien que le mécanisme d'oxydation ainsi que la cinétique de réaction soient mal contraints, l'étude de Brandt and Van Eldik [1998] suppose cet ensemble de réactions :



La réaction implique la formation d'un complexe $\text{Fe}^{\text{III}}(\text{HSO}_3^-)$ qui se décomposera en $\text{SO}_3^- \cdot$. Ce dernier réagira avec O_2 afin de former le radical $\text{SO}_5^- \cdot$. Enfin la

réoxydation du Fe(II) via ce radical permet la formation de sulfate. Au contraire l'étude de Hoffmann [1989] fait intervenir une hydratation au préalable de Fe^{III} formant un complexe FeOH²⁺ qui par réaction avec SO₃²⁻ forme un complexe HOFe^{III}OS^(IV)O₂. Ce complexe va se transformer en HOFe^{II}OS^(V)O₂, qui par oxydation va former SO₃^{·-}. Ce dernier par hydratation forme ainsi SO₄²⁻. Le passage par différents complexes de transition peut être associé à un fractionnement isotopique qu'il serait intéressant de mesurer expérimentalement notamment si les complexes sont régis par des réactions cinétiques et que les conversions ne sont pas totales. Même si les cinétiques de réactions sont mal contraintes [Hoffmann, 1989, Martin and Hill, 1987, Rani et al., 1992], ces dernières sont généralement utilisées dans la littérature :

$$\text{pH} < 5 : -\frac{d[\text{S(IV)}]}{dt} = (k_4[\text{Fe}^{\text{III}}][\text{SO}_3^{2-}] \quad (\text{I.24})$$

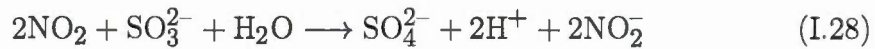
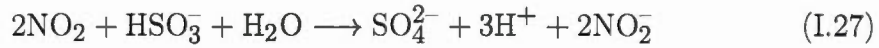
$$\text{pH} 5 - 6 : -\frac{d[\text{S(IV)}]}{dt} = 1.10^{-3}[\text{S(IV)}] \quad (\text{I.25})$$

$$\text{pH} 7 : -\frac{d[\text{S(IV)}]}{dt} = 1.10^{-4}[\text{S(IV)}] \quad (\text{I.26})$$

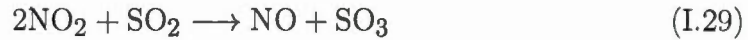
Avec $k_4 = 1.2 \times 10^6 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$. Pour un pH supérieur à 5, il est admis que le fer n'intervient plus dans les réactions. Ainsi en l'absence de catalyseur, les cinétiques de réactions sont plus lentes.

Oxydation par NO₂ Une voie d'oxydation considérée minoritaire est présentée, il s'agit de l'oxydation par NO₂. Bien que cette voie soit généralement négligée, cette dernière peut avoir son importance et devenir majoritaire dans un milieu pollué [Lee and Schwartz, 1983, Seinfeld and Pandis, 2012, Xie et al. 2015]. En milieu pollué, les quatre voies présentées ne permettraient pas en effet d'expliquer le bilan du soufre laissant entrevoir l'importance de cette voie d'oxydation [Sarwar

et al., 2013]. L'étude de Ajdari et al. [2016] apporte de nombreuses contraintes quant aux réactions chimiques intervenant lors de l'oxydation et permet notamment de préciser que la réaction décrite par [Lee and Schwartz, 1983], considérée comme majoritaire, est en fait valable pour des $\text{pH} > 5$:



D'autres réactions peuvent avoir lieu en milieu gazeux ou liquide avec un premier cas



Le SO_3 par hydratation devient ensuite des sulfates.

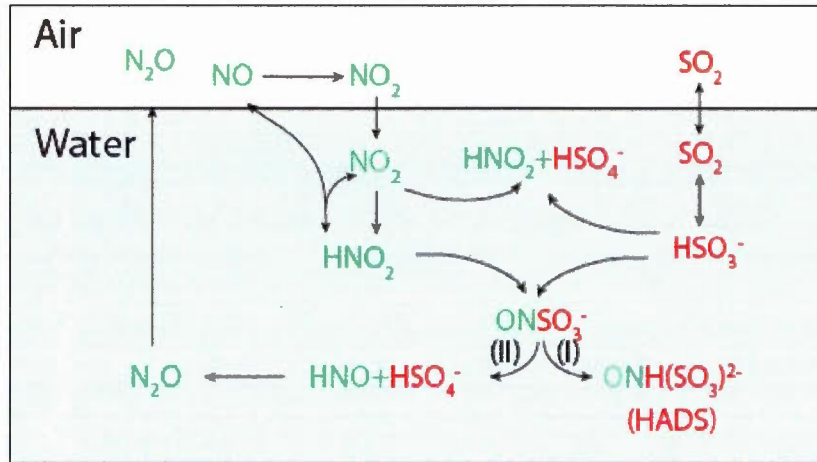


FIGURE I.8 – Réactions impliquées dans la phase aqueuse lors de l'oxydation du SO_2 par NO_2 . La voie (I) génère des composés disulfonique hydroxylamine (HADS), qui par des réactions successives aboutit à la formation de sulfates tandis que la voie (II) génère directement des sulfates solubles ainsi que du protoxyde d'azote de formule N_2O [Ajdari et al., 2016]

Dans le deuxième cas, deux voies de réactions majoritaires existent dépendamment

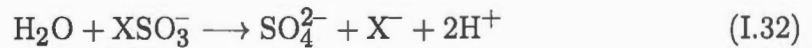
du pH du milieu. La première, notée (I) et dominante à $\text{pH} > 4$, aboutit à la formation d'un complexe acide disulfonic hydroxylamine (HADS). Ce dernier, par différentes réactions, aboutit à la formation de sulfates. La deuxième voie de réaction, notée (II) et dominante à $\text{pH} < 1$, aboutit à la formation de sulfates et de N_2O . Les réactions impliquées sont représentées dans la Figure I.8, mais le lecteur pourra consulter [Ajdari et al., 2016] pour plus de détails.

La cinétique de réaction estimée par [Lee and Schwartz, 1983] est :

$$-\frac{d[\text{S(IV)}]}{dt} = (k_5[\text{S(IV)}][\text{NO}_2]) \quad (\text{I.30})$$

Où $k_5 = 2 \cdot 10^6 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ [Martins et al., 2008, Seinfeld and Pandis, 2012].

Oxydation par les composés halogénés Une dernière voie d'oxydation considérée majoritaire au niveau de la couche limite marine (*Marine Boundary Layer* ou MDL) est celle via les HOX (HOBr ou HOCl). Cette couche est la partie de l'atmosphère directement au contact de l'océan. Dans cet environnement, cette voie d'oxydation peut contribuer jusqu'à 85% de la formation de sulfates [Chen et al., 2016]. La formation des sulfates suivrait alors cet ensemble de réactions :



avec $\text{X} = \text{Br}$ ou Cl . Plusieurs estimations des constantes de réactions ont été effectuées pour HOBr et HOCl mais au vu de la littérature, nous utiliserons la valeur moyenne utilisée par Chen et al. [2016], soit $k_{\text{HOX}+\text{HSO}_3^-} = 2 \cdot 10^9 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$. Il s'agit de la valeur moyenne entre $k_{\text{HOBr}+\text{HSO}_3^-} = 3.2 \cdot 10^9 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ et $k_{\text{HOCl}+\text{HSO}_3^-} = 7.6 \cdot 10^8 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ [von Glasow et al., 2002]. Cependant la concentration de ces

espèces est négligeable en dehors de la couche limite marine (de l'ordre du ppt [von Glasow et al., 2002]). De fait, nous négligerons cette voie d'oxydation dans la suite de notre travail.

I.1.3.1.3 Comparaison des voies d'oxydation en phase aqueuse

L'ensemble de ces réactions dépendantes du pH est reporté sur la Figure I.9. Leur importance a été calculée par [Seinfeld and Pandis, 2012] pour des conditions spécifiques avec $[\text{SO}_2]$: 5 ppb, $[\text{NO}_2]$: 1 ppb, $[\text{H}_2\text{O}_2]$: 5 ppb, $[\text{O}_3]$: 50 ppb, $[\text{Fe(III)}](\text{aq})$: 0.3 μM , $[\text{Mn(II)}](\text{aq})$: 0.03 μM . La contribution par voie gazeuse n'a pas été présentée dans ce graphique. La voie d'oxydation via des composés halogénés n'est pas représentée en raison de l'absence de données sur les concentrations. La gamme de pH présentée varie de 0 à 6 : les valeurs de pH les plus élevées sont représentatives de la valeur moyenne dans les nuages tandis que l'acidité engendrée par la présence d'acide sulfurique et d'acide nitrique peuvent abaisser significativement le pH [Delmas et al., 2005, Seinfeld and Pandis, 2012].

Dans ces conditions, la voie d'oxydation majoritaire pour des pH variant de 0 à 5 est celle du H_2O_2 . Pour des pH supérieurs à 5.5, l'oxydation par l' O_3 ainsi qu' $\text{O}_2 + \text{TMI}$ deviennent prépondérantes. Les contributions peuvent varier toutefois légèrement puisque les calculs supposent un réservoir de gaz infini. De fait, dans un système fermé, la concentration d'un composé va diminuer au cours du temps. La contribution d'une des voies va donc diminuer au profit des autres. De la même manière, si en milieu pollué la concentration d'un des oxydants augmente, alors sa contribution au bilan des sulfates formés va augmenter. En raison des différents radicaux impliqués, il s'agira dans notre étude de l'étape la plus importante pouvant générer un fractionnement isotopique selon les différentes voies réactionnelles.

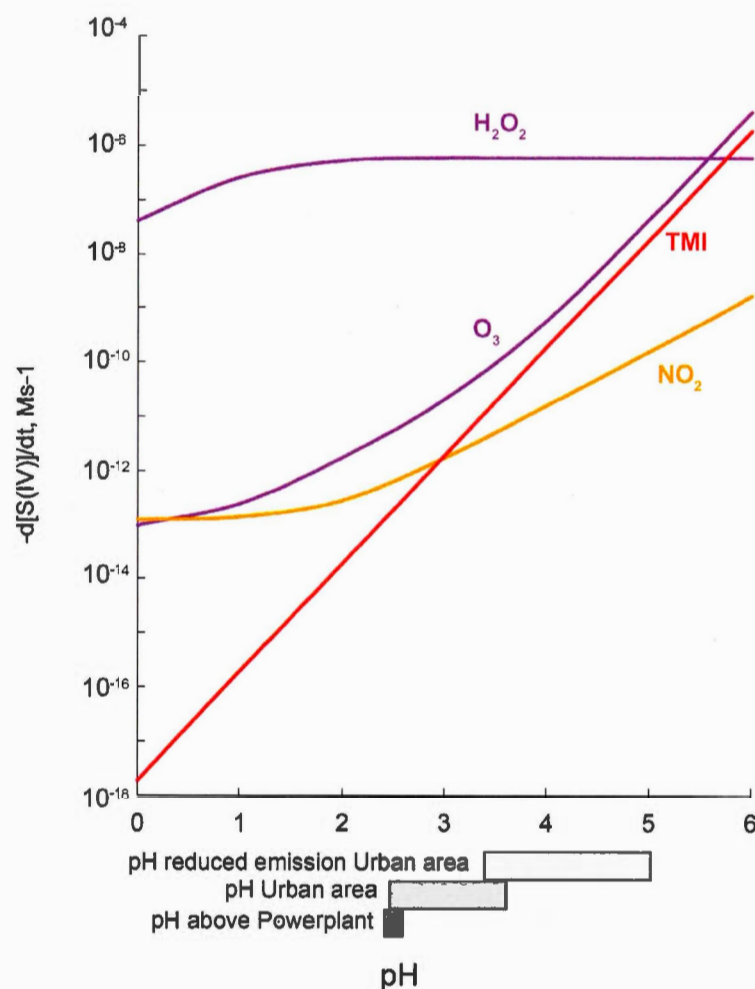


FIGURE I.9 – Récapitulatif des différentes voies d'oxydation et de leur importance en fonction du pH. Les conditions initiales supposées sont $[\text{SO}_2]$: 5 ppb, $[\text{NO}_2]$: 1 ppb, $[\text{H}_2\text{O}_2]$: 5 ppb, $[\text{O}_3]$: 50 ppb, $[\text{Fe(III)}](\text{aq})$: 0,3 μM , $[\text{Mn(II)}](\text{aq})$: 0,03 μM . D'après [Seinfeld and Pandis, 2012]. Les conditions atmosphériques de pH dans les différents milieux proviennent de Jaeschke [1986]

I.1.3.2 Nucléation

La nucléation est la deuxième étape de la formation d'aérosols secondaires. Elle permet de transformer des molécules de phases gazeuses en un agrégat de molécules ou embryon d'aérosols ou *clusters*. Cette étape ne nécessite donc pas de corps préexistants puisque la nucléation s'effectue sur des *clusters* de vapeur. Appelée aussi nucléation homogène, il existe une distinction entre la nucléation à partir d'une seule espèce ou homomoléculaire et une nucléation à partir de plusieurs espèces, ou hétéromoléculaire. Dans le cas homomoléculaire, il est nécessaire que la phase gazeuse soit sursaturée ($S > 1$) pour que la nucléation ait lieu. Le rapport de saturation S dans la phase gazeuse est défini par :

$$S = \frac{P_A}{P_{AS}(T)} \quad (I.33)$$

Où P_A est la pression partielle de A, et $P_{AS}(T)$ est la pression de vapeur saturante de A en équilibre avec sa phase liquide à la température T [Seinfeld and Pandis, 2012]. La pression de vapeur saturante est la pression à laquelle le gaz et le liquide ou solide vont coexister, $P_{AS}(T)$ étant température dépendante.

Cependant certains *clusters* ne sont pas stables même si la sursaturation a lieu et doivent dépasser une barrière d'énergie découlant de l'effet Kelvin afin de former des *nuclei* stables résultant d'une compétition entre condensation et évaporation. Cet effet décrit la variation de pression de vapeur entre deux interfaces (vapeur-vapeur ou liquide-vapeur) en tenant compte de l'effet de courbure donné par le *cluster* défini par :

$$\ln S = \frac{2M\sigma}{\rho R T r} \quad (I.34)$$

Avec M : la masse molaire du gaz, σ : la tension de surface de la particule, ρ : la densité de la particule, R : la constante des gaz parfaits, T : la température (K), et r : le rayon de la particule.

Ainsi l'équation de Kelvin prédit que la pression de vapeur au niveau d'une interface courbée est supérieure à celle d'une interface plate pour une même substance. En d'autres termes, la nucléation est plus difficile sur une surface bombée plutôt qu'une surface plane, cet effet favorise donc le taux d'évaporation des petits clusters. Une fois la barrière d'énergie franchie, soit après avoir atteint une taille critique du *cluster* r_p^* , le nucleus est stable appelé TSC (*Thermodynamically Stable Clusters*) et pourrait servir de nucleus de condensation (CCN) si le TSC continue de croître (Figure I.10).

La nucléation est un mécanisme encore relativement mal contraint incluant l'importance relative de la nucléation homomoléculaire et hétéromoléculaire. Cependant dans le cas du soufre, il semble néanmoins que les systèmes hétéromoléculaires (bimoléculaires et trimoléculaires) sont les plus efficaces [Seinfeld and Pandis, 2012]. En effet, des études se sont intéressées au système bimoléculaire $H_2SO_4 - H_2O$ et ont montré que la nucléation commence quand la concentration de H_2SO_4 est supérieure à C_{crit} définie telle que :

$$C_{crit} = 0.16 \exp(0.1T - 3.5RH - 27.7) \quad (I.35)$$

Avec T , la température en K, RH l'humidité relative variant de 0 à 1 et la C_{crit} en $\mu g/m^3$. Plus précisément, il semblerait que la nucléation et la concentration de H_2SO_4 soient reliées par le nombre de molécules dans le *cluster* [Benson and Lee, 2008, Brus et al., 2011, Kulmala et al., 2004, Curtius, 2006], avec une nucléation dès la présence de 10^{-19} moles de H_2SO_4 .

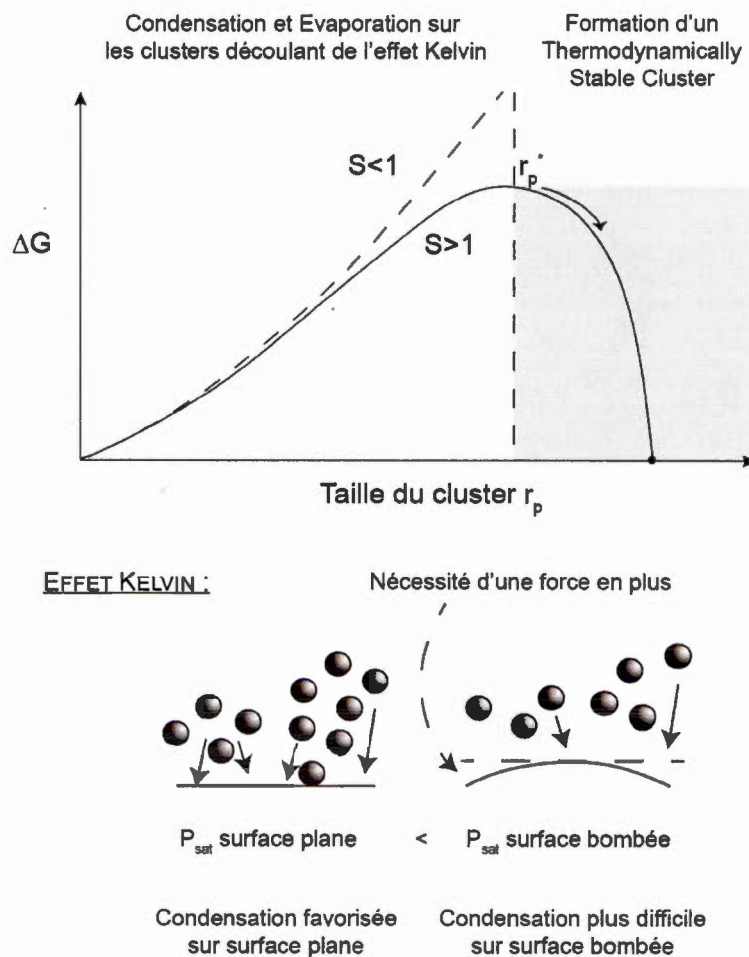


FIGURE I.10 – Représentation de l'étape de nucléation aboutissant à la formation d'un aérosol. Des molécules se condensent et s'évaporent sur les embryons d'aérosols nucléés. En cas de sursaturation ($S > 1$) et dépassement de la taille critique r_p^* , le *cluster* continue de croître jusqu'à formation d'un TSC (modifié de [Seinfeld and Pandis, 2012])

Des études ont également montré que le système trimoléculaire n'était pas négligeable avec l'intervention de l'ammoniac NH_3 [Benson et al., 2011, Zollner et al., 2012] pouvant abaisser davantage la concentration de H_2SO_4 nécessaire à la nucléation. En raison de la présence ubiquiste d'eau, d'acide sulfurique et d'ammoniac, la nucléation est un processus efficace dans l'atmosphère.

Cette étape est donc importante quant à la compréhension des signatures du soufre dans les aérosols. La compétition entre condensation et évaporation pourrait se traduire isotopiquement par une combinaison de fractionnements isotopiques à l'équilibre et cinétique pour lesquels les facteurs de fractionnements isotopiques ne sont pas encore connus.

I.1.3.3 Condensation

Appelée aussi nucléation hétérogène, cette étape nécessite un corps préexistant. La condensation se fait généralement sur des gouttelettes par exemple d'eau. Ce mécanisme, ne permet donc pas la formation de nouvelles particules atmosphériques, mais modifie fortement les propriétés physiques et chimiques des *nuclei* préexistants. Les étapes de condensation et de coagulation permettent la croissance en taille des *clusters* jusqu'à former des noyaux de condensation.

La cinétique de condensation dépend du rapport de saturation S et suit l'équation de Kelvin mais dans le cas d'un aérosol soluble, une autre loi entre en jeu et permet de prendre en compte l'équilibre chimique entre la phase gazeuse et la phase particulaire ; c'est la loi Raoult définie par :

$$P_A = x_A \gamma_A P_{\text{satpur}} \quad (\text{I.36})$$

Avec P_A : la pression partielle de A, P_{satpur} : sa pression de vapeur saturante,

x_A : la fraction molaire de A et γ_A : le coefficient d'activité de A. Cette relation montre que la pression de vapeur d'eau (si $A = H_2O$) à l'équilibre au-dessus de la solution composée de matériel soluble est plus faible que la pression de vapeur d'eau saturante au-dessus de l'eau pure. Alors que l'équation de Kelvin tend à augmenter la pression de vapeur (à cause de l'interface courbée), la loi de Raoult (si ce n'est pas un corps pur) tend à la diminuer (Figure I.11).

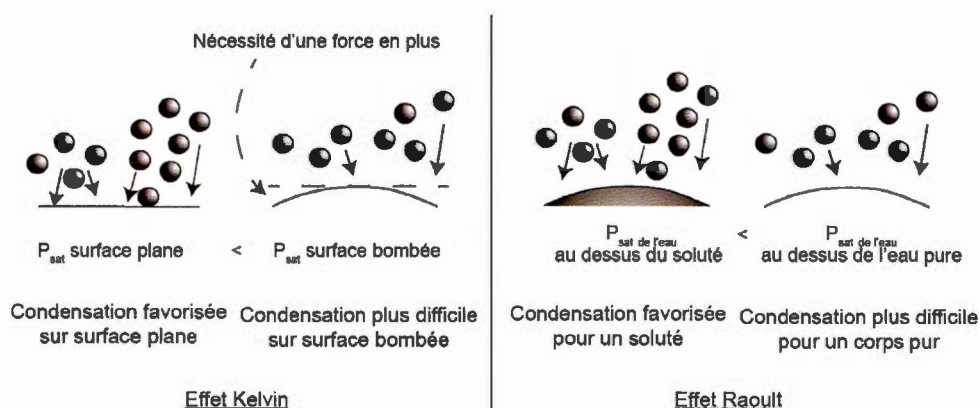


FIGURE I.11 – Schéma récapitulatif représentant les effets Kelvin et Raoult sur la condensation

La courbe de Köhler permet de prendre en compte ces deux effets (Figure I.12). Dans le cas d'un soluté peu dilué, l'effet Raoult est plus important que l'effet Kelvin. On observe que la pression de vapeur au-dessus de l'aérosol passe par un maximum, correspondant à une taille critique r^* . Si le maximum de cette courbe est au-dessus de la courbe de sursaturation S^* caractéristique d'une espèce, alors l'aérosol prendra la valeur à l'équilibre pour cette saturation et sera juste hydraté. Au contraire, si en plus l'aérosol dépasse cette taille critique r^* , l'aérosol continue de croître indéfiniment et devient activé, devenant une gouttelette d'eau nuageuse. Du fait des conditions de croissance de la gouttelette, il est possible qu'un fractionnement cinétique soit impliqué.

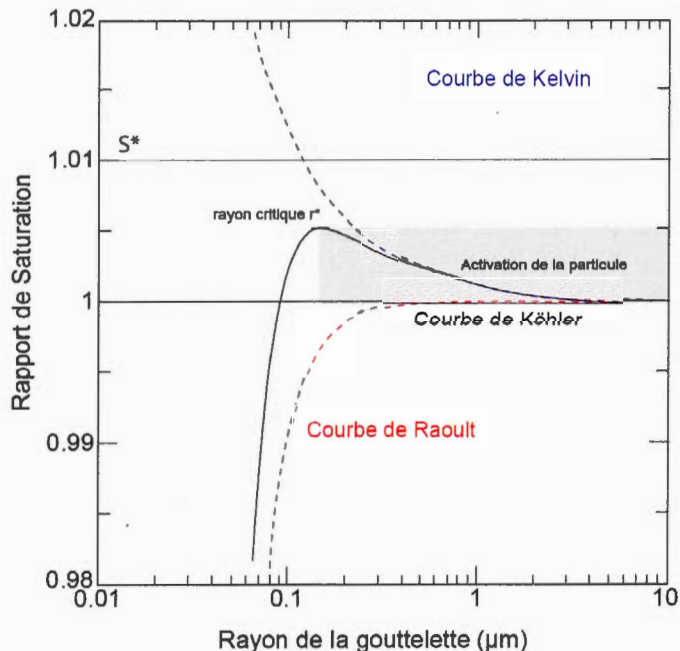


FIGURE I.12 – Représentation de la courbe de Kelvin (pointillés bleus) et de Raoult (pointillés rouges) montrant leur effet sur la condensation de la particule. La courbe de Köhler (noire) prend en compte cette compétitivité. Dans le cas où la pression de vapeur saturante est en dessous de la saturation S^* , si la taille de l'aérosol dépasse le rayon critique r^* , il croît indéfiniment et la particule est alors dite activée (modifiée de [Visconti, 2016]). Les valeurs exprimées sont valables pour du sulfate d'ammonium

I.1.3.4 Coagulation

La coagulation est le dernier mécanisme permettant de faire croître la taille d'un aérosol. Il s'agit à proprement parler d'adhésion par collision de deux particules entraînant ainsi une diminution en nombre des particules, mais une augmentation de leur taille. La collision entre deux particules ne conduit pas nécessairement à la coagulation : elles peuvent ne pas coaguler ou même être fragmentées en de plus petites particules. La notation K est alors introduite et représente l'efficacité de la collision appelée coefficient de coagulation. Les évolutions de la concentration et du diamètre des aérosols peuvent être suivies au cours du temps [Delmas et al.,

2005]. Ce processus est particulièrement important quand les concentrations en particules sont élevées comme dans les villes.

I.1.4 Dépôts et élimination de l'atmosphère

L'élimination des aérosols par dépôts clôt le cycle des aérosols. Deux voies d'élimination des aérosols existent, ce sont le dépôt sec et le dépôt humide. Le dépôt sec englobe quatre processus dont les trois premiers concernent les particules : la sédimentation, l'interception, l'impaction ainsi que la diffusion brownienne [Petroff et al., 2008, Seinfeld and Pandis, 2012]. La sédimentation correspond à l'effet de la gravité sur les particules. Elle est efficace pour des particules de tailles supérieures à 10 μm . L'interception est réalisée quand la particule a une faible inertie. Elle suit donc l'écoulement moyen, prédit en fonction de la taille de la particule et est captée quand elle rencontre un obstacle. Au contraire, l'impaction se produit quand la particule a une forte inertie. Elle conserve donc sa trajectoire et ne suit pas les lignes de l'écoulement moyen (Figure I.13). Enfin, la diffusion est valable pour les particules les plus fines ainsi que pour les gaz.

La deuxième voie est le dépôt humide qui de façon générale englobe les précipitations par la pluie, la neige, la grêle et le brouillard. Cette deuxième voie est obtenue par deux processus. Lorsque la particule est captée lors de la formation des gouttes de pluie dans le nuage, on parle de *rain out*. Autrement, si la capture est réalisée lors de la précipitation, on parle de *wash out*. Des calculs de flux de dépôts peuvent être réalisés afin de déterminer l'importance de chacune des voies. La description détaillée des calculs ne sera pas présentée au cours de cette thèse, mais le lecteur est invité à lire [Seinfeld and Pandis, 2012] pour davantage de détails. De fait, les faibles vitesses de dépôts ainsi que les émissions continues justifient leur présence significative dans l'atmosphère.

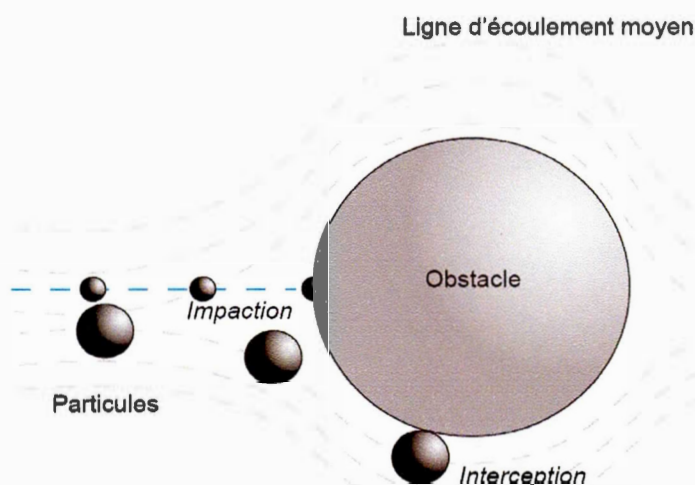


FIGURE I.13 – Schéma présentant deux types de dépôts secs parmi les quatre existants, représentés en italique. Les particules selon leurs tailles vont être éliminées de l'atmosphère par impaction. Elles ne suivent donc pas la ligne d'écoulement moyen. Autrement elles sont éliminées par interception lors de leur rencontre avec un obstacle

Les études de [Seinfeld and Pandis, 2012] et [Slinn et al., 1978] montrent que les particules de tailles inférieures à 2,5 microns ($PM_{2,5}$), mais supérieures à 0,1 micron ($PM_{0,1}$) possèdent la gamme de coefficients de dépôts la plus faible. Ils sont caractérisés par une vitesse de dépôt estimée en moyenne à $10^{-2} \text{ cm.s}^{-1}$ pour le dépôt sec quand pour les autres gammes de taille la vitesse peut atteindre jusqu'à 10 cm.s^{-1} et un coefficient de lessivage proche des 10^{-4} s^{-1} pour le dépôt humide quand ce coefficient peut atteindre 10 s^{-1} pour les autres tailles.

En comparaison, ces particules sont donc très peu éliminées, tant par dépôts humides que secs (Figure I.14) et restent ainsi en suspension plus longtemps dans l'atmosphère expliquant les phénomènes de *smog* et de diminution de la visibilité en période de forte pollution urbaine.

Dans le cas du soufre, polluant atmosphérique emblématique des années 70, nous ne nous concentrerons que sur les deux espèces majoritaires (SO_2 et particules

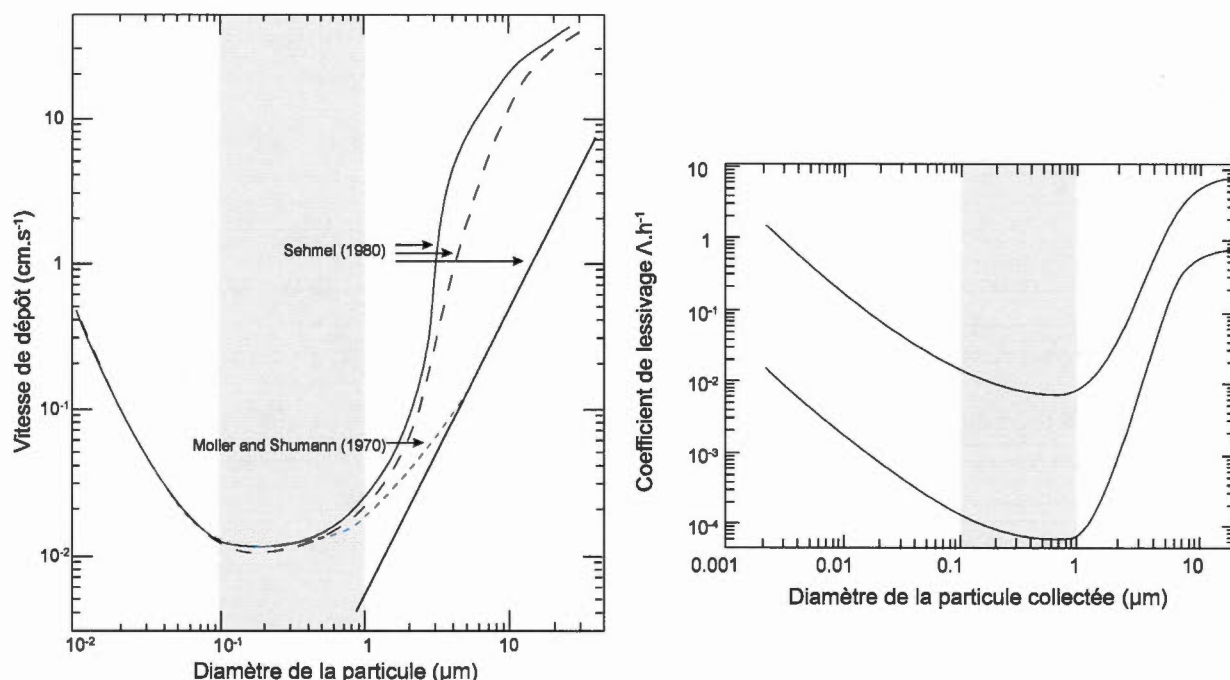


FIGURE I.14 – Schéma décrivant (A) la vitesse de dépôts secs, d'après Slinn et al. (1978) et (B) le coefficient de lessivage pour les dépôts humides en fonction de la taille de la particule considérée avec Λ , le coefficient de lessivage et h , la hauteur de la masse d'air (Seinfeld et Pandis, 2012). Cette figure illustre bien que lorsque la taille est comprise entre $0,1$ et $1 \mu\text{m}$ (bande grise), les coefficients de dépôts et de lessivages sont les plus faibles.

de sulfates) dont les flux entrants et sortants sont les plus importants (Tableau I.1). Une estimation du dépôt peut être effectuée ; le SO_2 émis dans l'atmosphère va s'accumuler où une partie va être oxydée (40-50%) en sulfate alors que l'autre partie sera éliminée de l'atmosphère par dépôt (60-50%) [Harris et al., 2013a, Berglen et al., 2004]. Il en résulte un temps de résidence du SO_2 de deux jours. Le temps de résidence du sulfate, sensiblement plus élevé, est de 5 jours.

Nous traiterons dans ce travail le dépôt dans son ensemble sans distinguer réellement les différents types impliqués.

I.2 Géochimie du soufre

I.2.1 Généralités sur les isotopes stables

Un élément chimique 'E' est défini par un nombre spécifique de protons 'p' et d'électrons 'é'. Souvent cet élément chimique possède un nombre variable de neutrons 'n' dont l'un (souvent le plus léger) est le plus abondant. Par la suite, un isotope sera noté aE où 'a' est la somme de 'p+n'. Ces isotopes peuvent être radioactifs s'ils ont trop ou trop peu de neutrons, ils vont donc se désintégrer au cours du temps. Si le nombre de neutrons est adapté, ils seront stables. Dans cette thèse, nous nous intéresserons aux quatre isotopes stables du soufre de masses 32, 33, 34 et 36 dont les abondances sont respectivement de 95,04 %, 0,75 %, 4,20 %, et 0,015 % [Ding et al., 2001].

La composition isotopique d'un élément donné est exprimée par le rapport isotopique R défini comme étant la masse de l'isotope considéré (c) sur la masse de l'isotope le plus abondant (a) tel que :

$$R = \frac{^cE}{^aE} \quad (I.37)$$

Ce rapport R est difficilement mesurable en quantité absolue mais peut-être mesuré précisément de manière relative. Ces variations sont faibles et sont exprimées avec la notation δ où on définit :

$$\delta^{34}S = \left(\frac{^{34}R_A}{^{34}R_B} - 1 \right) * 1000 = \left(\frac{^{34}S_{ech}/^{32}S_{ech}}{^{34}S_{std}/^{32}S_{std}} - 1 \right) * 1000 \quad (I.38)$$

On définit de la même manière le $\delta^{33}S$ et $\delta^{36}S$. Le standard international utilisé pour le soufre est une troilite de formule FeS provenant de la météorite de fer

Canyon Diablo noté CDT.

Lors d'une réaction à l'équilibre, impliquant un réactif A et un produit B, leurs compositions isotopiques vont différer. Ce fractionnement prend origine dans le fait que les molécules impliquant les isotopes les plus lourds vont posséder des énergies de liaisons plus fortes et une énergie à l'état fondamental plus faible (point d'énergie zéro) qu'un isotope de masse plus légère se traduisant par une différence d'énergie de dissociation entre les deux isotopes. La différence de répartition des isotopes entre les deux composés est régie par la minimisation de l'énergie associée à chaque molécule. Le fractionnement isotopique noté α [Bigeleisen and Mayer, 1947] est défini de la manière suivante :

$$\alpha_{A-B} = \frac{R_A}{R_B} = \frac{(1000 + \delta_A)}{(1000 + \delta_B)} \quad (\text{I.39})$$

Ainsi, si $\alpha = 1$, par définition il n'y a pas de fractionnement isotopique entre les deux espèces. Au contraire si $\alpha < 1$, la réaction entraîne un enrichissement en isotopes légers du composé A.

L'équation peut également s'écrire :

$$1000 \ln \alpha_{A-B} = \ln\left(1 + \frac{\delta_A}{1000}\right) - \ln\left(1 + \frac{\delta_B}{1000}\right) \quad (\text{I.40})$$

Et par l'approximation $\ln(1+x) \approx x$, on obtient

$$\Delta_{A-B} = 1000 \ln \alpha_{A-B} \simeq \delta_A - \delta_B \simeq 1000(\alpha_{A-B} - 1) \quad (\text{I.41})$$

Les processus de mélange Dans un système fermé, par bilan de masse, il est possible de déduire :

$$R_{\text{total}} = FR_A + (1 - F)R_B \quad (\text{I.42})$$

qui s'écrit également

$$(\delta_{\text{total}}/1000 + 1) = F(\delta_{\text{A}}/1000 + 1) + (1 - F)(\delta_{\text{B}}/1000 + 1) \quad (\text{I.43})$$

avec F la fraction massique du résidu définie telle que :

$$F = \frac{m_{\text{A}}}{m_{\text{total}}} \quad (\text{I.44})$$

Remarque : On notera que l'équation de bilan de masse isotopique est valable également pour un mélange entre un pôle A et B avec :

$$R_{\text{total}} = F_{\text{A}}R_{\text{A}} + (1 - F_{\text{A}})R_{\text{B}} \quad (\text{I.45})$$

avec F_{A} la fraction du pôle A.

Réaction à l'équilibre en système fermé Dans le cas d'une réaction où produit et résidu sont constamment en équilibre, le produit montrera une évolution telle que :

$$\delta_{\text{produit}} = \delta_{\text{total}} - F(\delta_{\text{résidu}} - \delta_{\text{produit}}) \quad (\text{I.46})$$

On déduit le $\delta_{\text{résidu}}$,

$$\delta_{\text{résidu}} = \delta_{\text{produit}} + F(\delta_{\text{résidu}} - \delta_{\text{produit}}) \quad (\text{I.47})$$

d'où

$$\delta_{\text{résidu}} = \delta_{\text{total}} + (1 - F)(\delta_{\text{résidu}} - \delta_{\text{produit}}) \quad (\text{I.48})$$

Il est alors possible de représenter l'évolution du δ en fonction de la fraction

résiduelle (Figure I.15)

Réaction à l'équilibre en système ouvert Une réaction où les produits ne se rééquilibrent pas au cours de la réaction avec le résidu (i.e les produits s'équilibrent avec le résidu uniquement lors de leur formation puis sortent du système) est apparentée à une distillation de Rayleigh représentée par la formule suivante :

$$\frac{R_{a(t)}}{R_{a(0)}} = F^{\alpha-1} \quad (I.49)$$

Avec $R_{a(t)}$ et $R_{a(0)}$, les rapports isotopiques d'un composé A au temps t et 0, F la fraction du résidu et α le facteur de fractionnement isotopique caractéristique du système.

On note que cette équation III.11 est également valable en appliquant un $\alpha_{\text{cinétique}}$ constant au cours de la réaction.

À partir de la relation III.11, il est possible de prédire le $\delta_{\text{résidu}}$ et du δ_{produit} instantané suivant les relations suivantes (Figure I.15) :

$$\delta_{\text{résidu}} = \left(\frac{\delta_{\text{initial}}}{1000} + 1 * F^{\alpha-1} \right) - 1 * 1000 \quad (I.50)$$

$$\delta_{\text{produit instantané}} = \left(\alpha * \left(\frac{\delta_{\text{résidu}}}{1000} + 1 \right) - 1 \right) * 1000 \quad (I.51)$$

Si cette réaction se déroule dans un système fermé, par bilan de masse, il est possible de déduire le $\delta_{\text{produit cumulé}}$ par la relation suivante (Figure I.15) :

$$R_{\text{produit cumulé}} = R_{\text{initial}} * \frac{1 - F^{\alpha}}{1 - F} \quad (I.52)$$

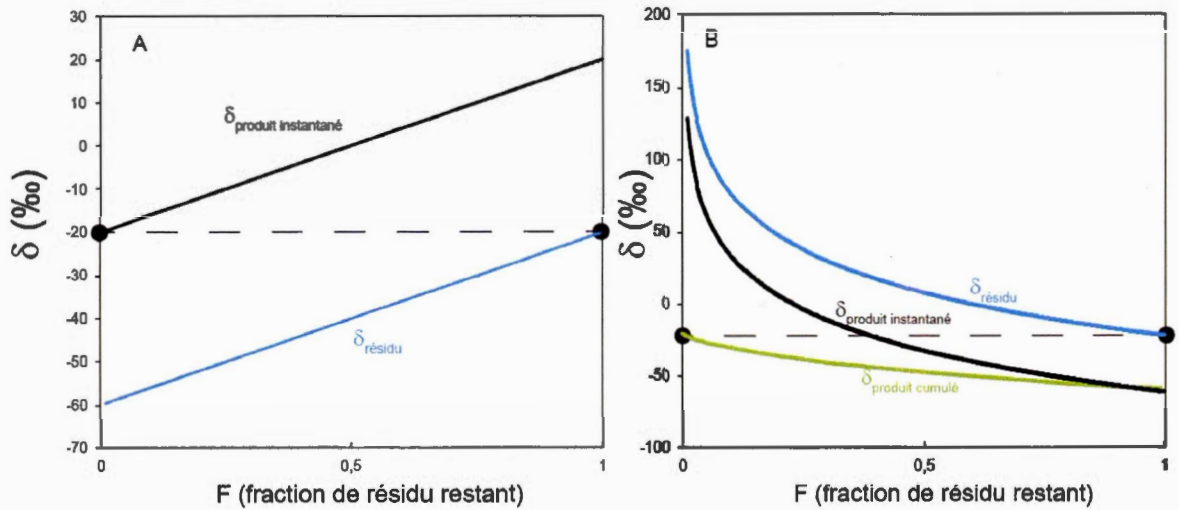


FIGURE I.15 – Courbes d'évolutions de la composition isotopique du résidu et du produit dans le cas de (A) réaction à l'équilibre en système fermé et (B) d'une distillation de Rayleigh avec $\alpha = 0.96$ et $\delta_{\text{produit}} = -20$ ‰

qui peut alors s'écrire comme :

$$\delta_{\text{produit cumulé}} = (\delta_{\text{initial}} + 1000) * \frac{1 - F^\alpha}{1 - F} - 1000 \quad (\text{I.53})$$

La distillation est donc un processus efficace pour fractionner les isotopes.

Application du $\delta^{34}\text{S}$ comme traceur de source L'utilisation du $\delta^{34}\text{S}$ est courante dans les sciences de la Terre et les premières études l'ont considéré comme traceur de source [Becker and Hirner, 1998, Calhoun et al., 1991, Gaffney et al., 1980, Guo et al., 2016, Newman and Forrest, 1991, Nielsen, 1974, Norman et al., 2004, Premuzic et al., 1986, Smith and Batts, 1974, Wadleigh et al., 1996, Wasita et al., 2015]. Ce postulat reposait sur l'idée que les sources possèdent des signatures isotopiques significativement différentes négligeant ainsi les processus de fractionnement isotopique. Ainsi une variation du $\delta^{34}\text{S}$ observée résultait d'un mélange entre plusieurs sources dont une liste non exhaustive est présentée dans

TABLE I.3 – Signatures isotopiques connues pour différentes sources. Il s'agit d'une liste non exhaustive.

Source	$\delta^{34}\text{S}$ (‰)	Références
Pétrole brut	-15 à 10	[Becker and Hirner, 1998] [Premuzic et al., 1986] [Nielsen, 1974] [Gaffney et al., 1980] [Newman and Forrest, 1991]
Diesel	9 ± 1.5	[Norman et al., 2004]
Essence	1.6 ± 1.5	[Norman et al., 2004]
Raffinerie	-1.6 ± 1.5	[Norman et al., 2004]
Végétation	8	[Sharma et al., 2003]
Eau de mer	21	[Rees et al., 1978]
DMS	15 à 20	[Calhoun et al., 1991]
Charbon	-5 à 24	[Guo et al., 2016] [Smith and Batts, 1974] [Wasiuta et al., 2015]
Volcanisme	5 ± 5	[Sigurdsson et al., 2015]

le Tableau I.3. Si la valeur isotopique de certaines sources telles que le volcanisme est relativement bien contrainte (5 ± 5 ‰), d'autres présentent une variabilité de 20 ‰.

Les valeurs isotopiques sont également chevauchantes pour certaines sources. Cette observation est notamment vraie pour l'essence, le diesel et autres énergies fossiles. Ceci est logique si l'on considère qu'ils dérivent tous de pétrole dont la variabilité naturelle a fait l'objet de plusieurs études [Nielsen, 1974, Allègre, 2008]. L'utilisation seule de l'isotopie ne semble donc pas très concluante au vu des signatures isotopiques chevauchantes.

Cependant l'utilisation conjointe du $\delta^{34}\text{S}$ et de la concentration en soufre permet de déterminer de façon parcimonieuse le nombre de pôles impliqués et, en utilisant la réaction I.45 de déterminer des rapports de mélange [Gorka et al., 2008, Norman et al., 2006, Ghahremaninezhad et al., 2016].

I.2.2 Les multi-compositions isotopiques du soufre

I.2.2.1 Fractionnement dépendant de la masse

Du fait que le soufre a plus de deux isotopes stables, les compositions isotopiques des différents rapports isotopiques sont reliées en particulier par l'approximation de haute température suivant la formule suivante [Young et al., 2002] :

$$\alpha_{2-1}^{a-b} = (\alpha_{3-1}^{a-b})^\beta \quad (\text{I.54})$$

Dans le cas où la réaction est à l'équilibre, β est défini tel que :

$$\beta = \frac{1/m_1 - 1/m_2}{1/m_1 - 1/m_3} \quad (\text{I.55})$$

Avec m les différentes masses des isotopes exprimées en masse atomique. Dans le cas du soufre, on a $m_1 : ^{32}\text{S}$, $m_2 : ^{33}\text{S}$ et $m_3 : ^{34}\text{S}$, on obtient alors $\beta = 0.515$ (i.e un $\beta = 1.89$ avec $m_2 : ^{36}\text{S}$). En combinant les équations V.5 et I.54, on obtient alors :

$$\left(\frac{\delta^{33}\text{S}}{1000} + 1\right) = \left(\frac{\delta^{34}\text{S}}{1000} + 1\right)^\beta \quad (\text{I.56})$$

qui s'écrit également :

$$\ln\left(\frac{\delta^{33}\text{S}}{1000} + 1\right) = \beta * \ln\left(\frac{\delta^{34}\text{S}}{1000} + 1\right) \quad (\text{I.57})$$

L'expression I.57 est souvent approximée à

$$\delta^{33}\text{S} \approx \beta * \delta^{34}\text{S} \quad (\text{I.58})$$

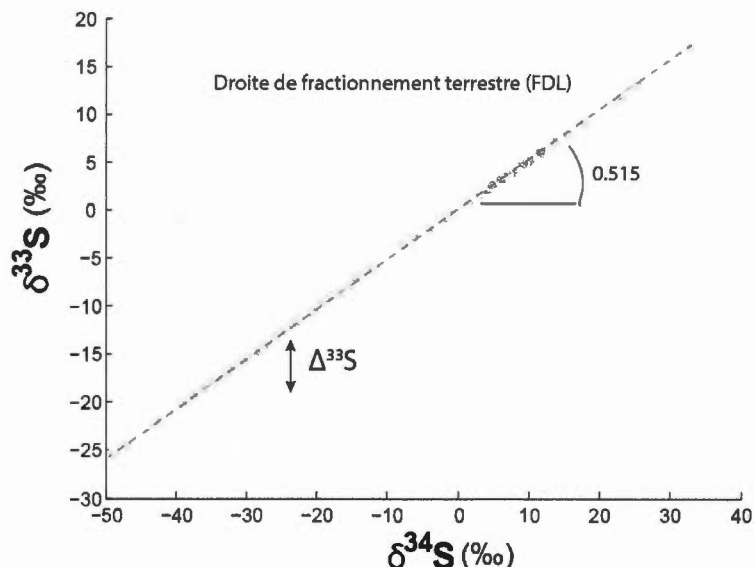


FIGURE I.16 – Illustration de la droite de fractionnement terrestre dans le système $\delta^{33}\text{S}$ et $\delta^{34}\text{S}$. Les calculs permettent de prédire que cette droite a une pente de 0.515.

L'expression I.58 correspond à une droite alors que l'expression I.57 montre en réalité qu'il s'agit d'une courbe dans un espace δ - δ . Pour une question de pratique, on considère la nouvelle notation δ' qui permet de déterminer l'exposant $^{33}\beta$.

Ainsi, dans le cas d'une réaction à l'équilibre, ces isotopes vont se répartir selon leur différence de masses relatives où $\delta^{33}\text{S} = 0.515 \cdot \delta^{34}\text{S}$ et $\delta^{36}\text{S} = 1.89 \cdot \delta^{34}\text{S}$.

Au delà de l'approximation de haute température, Otake et al. [2008] confirment grâce à des calculs *ab initio*, que le fractionnement déterminé par l'approximation de haute température est correcte pour des températures supérieures à 500°C. Pour des températures inférieures, les valeurs de $^{33}\beta$ varient de 0.505 à 0.517 dans un diagramme $\delta^{33}\text{S}$ et $\delta^{34}\text{S}$, alors que celles du $^{36}\beta$ varient de 1.88 à 1.96. L'expression I.58 est souvent utilisée au premier degré. Cette courbe devient alors une courbe très légèrement incurvée approximée à une droite, appelée droite de fractionnement dépendant de la masse (MDFL) dans un diagramme $\delta' - \delta'$.

La Figure I.16 reporte les données de $\delta^{33}\text{S}$ et $\delta^{34}\text{S}$ obtenues dans les roches sédimentaires à partir de 2.5 Ga. Au premier ordre, toutes les données semblent s'aligner sur la MDFL. Par la suite, tous les processus qui s'alignent sur cette droite seront considérés issus de processus dépendants de la masse.

I.2.2.2 Fractionnement indépendant de la masse

On appelle fractionnement indépendant de la masse (MIF) tous les processus qui dévient les rapports isotopiques de la droite de fractionnement dépendant de la masse (Figure I.16). Le fractionnement indépendant de la masse est défini par les notations $\Delta^{33}\text{S}$ et $\Delta^{36}\text{S}$ telles que [Farquhar et al., 2003]

On obtient alors :

$$\Delta^{33}\text{S} = \delta^{33}\text{S}_{\text{mesuré}} - 1000\left(\left(\frac{\delta^{34}\text{S}}{1000} + 1\right)^{0.515} - 1\right) \quad (\text{I.59})$$

$$\Delta^{36}\text{S} = \delta^{36}\text{S}_{\text{mesuré}} - 1000\left(\left(\frac{\delta^{34}\text{S}}{1000} + 1\right)^{1.889} - 1\right) \quad (\text{I.60})$$

Des échantillons ayant un $\Delta^{33}\text{S}$ et $\Delta^{36}\text{S} = 0 \text{ ‰}$ ne présentent ainsi pas d'anomalies. Les roches sédimentaires reportées en Figure I.17 montrent de fait une variabilité naturelle du $\Delta^{33}\text{S}$, mais également en $\Delta^{36}\text{S}$ supérieures à l'erreur analytique ($\pm 0.005 \text{ ‰ } 1\sigma$). Les valeurs semblent de plus s'aligner selon une droite de pente - 6.85, définie comme étant alors la droite de fractionnement du Paléoprotérozoïque. Cette valeur de pente est notamment obtenue pour une réaction de mélange entre deux pôles qui fractionne selon des $^{33}\beta$ et $^{36}\beta$ égales à 0.515 et 1.889 (valeurs du fractionnement dépendant de la masse) [Ono et al., 2006b]. Les réactions fractionnant à l'équilibre et dépendamment de la masse forment ainsi des produits s'alignant sur cette pente.

Bien qu'il existe plusieurs mécanismes proposés, deux grands types rentrent en

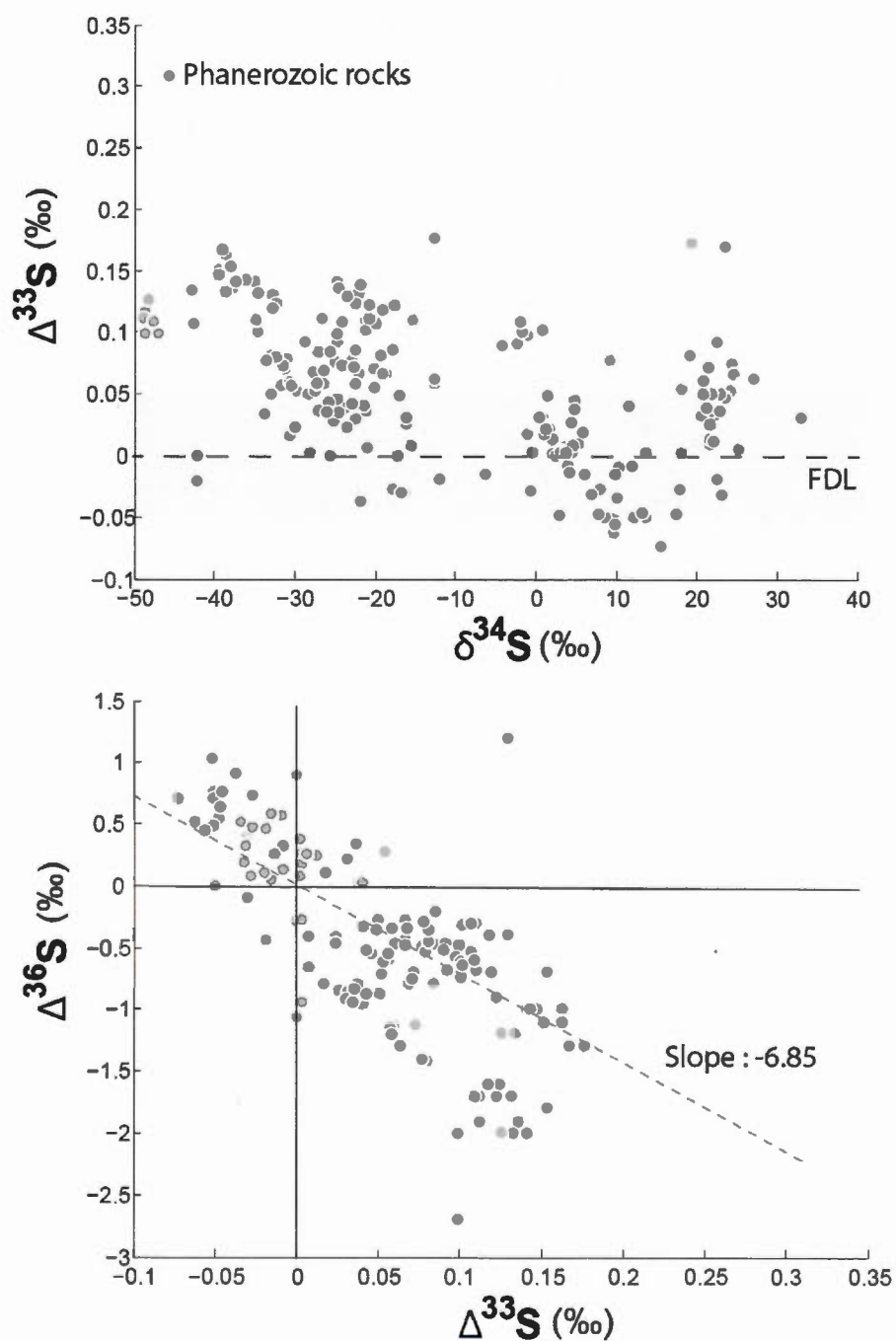


FIGURE I.17 – Répartition des roches sédimentaires au Paléoprotérozoïque dans le système $\delta^{34}\text{S}$ et $\Delta^{33}\text{S}$ ainsi que $\Delta^{33}\text{S}$ et $\Delta^{36}\text{S}$. Les roches sédimentaires s'alignent sur une pente de -6.85.

jeu. La photochimie permet généralement de rendre compte de grandes anomalies avec des valeurs de $\Delta^{33}\text{S} > 1 \text{ ‰}$ et les effets liés à la conservation de la masse (mélange, distillation par exemple) pour lesquels $\Delta^{33}\text{S} < 1 \text{ ‰}$.

I.2.2.2.1 Mécanismes générant de fortes anomalies

Ces mécanismes engendrent des points ne s'alignant pas sur la droite de fractionnement terrestre définie par une tendance pseudo-linéaire dans un diagramme δ - δ mais selon des pentes très distinctes de l'équilibre.

La Photochimie Ce processus est généralement invoqué pour rendre compte des fortes anomalies en $\Delta^{33}\text{S}$ jusqu'à 12 ‰ retrouvées dans les sédiments archéens et disparaissant dès 2.3 Ga (Figure I.18).

Actuellement, le mécanisme le mieux accepté permettant d'expliquer ce jeu de données est la photolyse du SO_2 dans un environnement anoxique. Ce dernier permet de générer deux réservoirs de soufre de $\Delta^{33}\text{S}$ différents ; les sulfates portant des $\Delta^{33}\text{S} < 0 \text{ ‰}$ ainsi que le soufre élémentaire portant, par bilan, des $\Delta^{33}\text{S} > 0 \text{ ‰}$. Ces derniers peuvent évoluer en sulfure de façon biotique ou abiotique puis réagir avec du Fe pour former FeS et de la pyrite de formule FeS_2 leur transmettant ainsi leur anomalie.

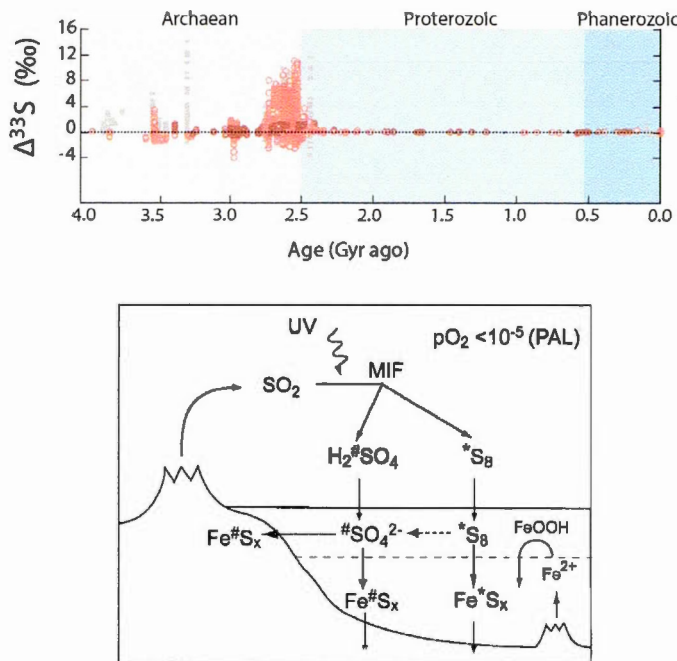


FIGURE I.18 – Évolution du $\Delta^{33}\text{S}$ en fonction du temps. La période à l'Archéen présente les plus fortes anomalies $\Delta^{33}\text{S}$ s'élevant jusqu'à 12 ‰. A environ 2.3 Ga, le $\Delta^{33}\text{S}$ présente des anomalies proches de 0 ‰. La présence de $\Delta^{33}\text{S} > 0$ à cette période est expliquée par la photolyse de SO_2 générant deux réservoirs H_2SO_4 caractérisé par un $\Delta^{33}\text{S}$ négatif représenté par le symbole #) et S_8 caractérisé par un $\Delta^{33}\text{S}$ positif représenté par le symbole *) Modifié de [Lyons et al., 2014, Ono et al., 2003]

La disparition des signatures MIF après 2.3 Ga suggère l'oxygénation de l'atmosphère [Farquhar et al., 2000b] où pour une $p\text{O}_2$ supérieure à 10^{-5} PAL (*Present Atmospheric Level*) [Kasting, 2001], l'intégralité du SO_2 est transformé en H_2SO_4 , constituant le seul réservoir. Les mesures obtenues dans les aérosols volcaniques modernes piégés dans les glaces d'Antarctique et ayant séjournés dans la stratosphère montrent des $\Delta^{33}\text{S} = 1.5$ ‰. [Savarino et al., 2000, Baroni et al., 2007, Castleman et al., 1974]. Cette observation est cohérente avec l'hypothèse émise de la photolyse du SO_2 puisque ce processus de nos jours n'est possible qu'au-delà de la couche d'ozone qui bloque les longueurs d'ondes nécessaires à leur photolyse

(185-235 et 240-350 nm) [Heicklen et al., 1980].

Des expériences ont ainsi été réalisées au laboratoire afin de tenter de reproduire les signatures MIF observées dans la nature dans une gamme de longueur d'onde restreinte via des lampes UV ou à une longueur d'onde précise par le biais de lasers. Le lecteur est invité à lire [Whitehill et al., 2013, Whitehill and Ono, 2012, Lyons, 2007, Eiler et al., 2013] pour davantage d'informations sur le point de vue chimie quantique invoqué. Cependant les expériences de photolyse montrent de multiples tendances induisant des signatures MIF dépendant des lasers et longueurs d'ondes utilisées. Ceci est expliqué par les études de Danielache et al. [2012], Lyons [2007] qui montrent que pour une molécule donnée, par exemple le SO_2 , les isotopologues $^{32}\text{SO}_2$, $^{33}\text{SO}_2$, $^{34}\text{SO}_2$, $^{36}\text{SO}_2$ possèdent des spectres d'absorption similaires, mais légèrement décalés les uns par rapport aux autres (Figure I.19). Ainsi l'expérience de photolyse à une longueur d'onde spécifique induit expérimentalement des anomalies correspondant à la longueur d'onde à laquelle un isotopologue va spécifiquement absorber.

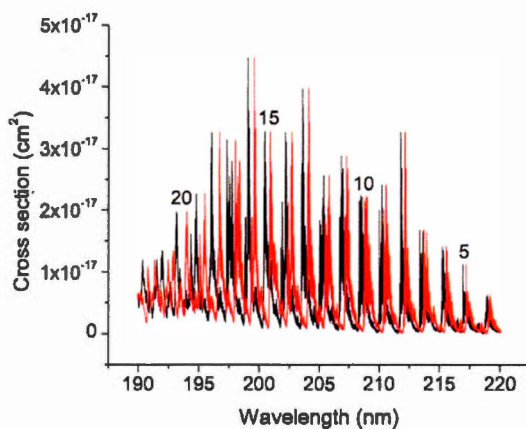


FIGURE I.19 – Spectre d'absorption du SO_2 de 190 à 220 nm à 213K. Le spectre du $^{36}\text{SO}_2$ (en rouge) est semblable, mais légèrement décalé à celui du $^{32}\text{SO}_2$ (en noir) [Lyons, 2007]

Un processus lié à la photolyse proposé à l'explication des signatures MIF est celui

de la rupture de la symétrie de la molécule. Etant le processus actuellement accepté pour l'explication des signatures MIF de l'oxygène dans l'ozone, ce mécanisme suppose que lors de la rupture de la symétrie de la molécule, les coefficients de fractionnement entre les différents isotopes sont similaires. Ainsi dans le cas du soufre où $^{33}\alpha = 1.04^{34}\alpha = ^{36}\alpha$, ce mécanisme prédit des anomalies $\Delta^{33}\text{S}$ - $\Delta^{36}\text{S}$ s'alignant selon une droite de pente -1.6. Or, la droite de fractionnement terrestre est définie par une pente de -6.9, la droite des échantillons archéens de -0.9 [Ono et al., 2009] et celle observée dans les aérosols est de -3, cette observation permet de conclure que ce processus n'est pas dominant et que d'autres processus sont impliqués.

Bien que cette hypothèse de photolyse soit la mieux acceptée, des problèmes de bilans existent puisque de nos jours, le réservoir de sulfates caractérisé par des $\Delta^{33}\text{S}$ négatifs à l'Archéen est manquant vu que les sulfates sont rares dans l'enregistrement géologique sédimentaire. Ainsi, en dépit des nombreuses études, l'explication des signatures MIF du soufre reste complexe.

L'effet magnétique Cet effet produit une anomalie uniquement sur les isotopes impairs (le ^{33}S dans notre cas) impliquant un radical libre lors d'une réaction cinétique [Buchachenko, 2001, Turro, 1983]. En effet lors de la recombinaison des radicaux pour former des produits, les spins - terme désignant les propriétés associées au moment angulaire d'une particule - vont créer des interactions entre les états triplets et singulets des radicaux. Dans certains cas, il est possible d'observer le phénomène de couplages intersystèmes, soit une conversion de spins entre les états singulets-triplets et triplets-singulets, qui va alors modifier les probabilités de réactions des radicaux. Il en résulte que les vitesses de réactions sont différentes entre les isotopes magnétiques et non magnétiques.

L'effet de volume nucléaire De façon très simplifiée, les isotopes possèdent le même nombre de protons, mais leur volume nucléaire est différent d'un isotope à un autre et surtout le volume n'augmente pas de manière linéaire à chaque fois qu'on ajoute un neutron. Le volume nucléaire étant anormalement faible pour les éléments impairs, il en résulte un écart de fractionnement isotopique de masse. Cet effet est connu pour des éléments lourds (avec p le nombre de protons > 40) tels que Hg. Une caractérisation de l'amplitude pour les isotopes du soufre a notamment été effectuée par [Schauble, 2007] pour le $\Delta^{33}\text{S}$ et est de l'ordre de 0,02 ‰ tandis que le $\Delta^{36}\text{S}$ est inférieur à 0,1 ‰. L'ampleur de ce mécanisme est donc considérée comme négligeable puisqu'il ne permet pas d'expliquer les anomalies observées dans les aérosols tant naturels qu'anthropiques.

Le *Cross-over* Ce processus consiste en une inversion du coefficient de fractionnement avec la température. En général, les valeurs de α_{A-B} sont soit supérieures ou inférieures à 1 quelle que soit la température. Ce processus est valable uniquement pour certaines espèces (OCS , CS_2 , SCF_2 , SCCl_2 , SPF et SPCl pour H_2S et les espèces SOBr et SOCl pour SO_2 [Thomassot et al., 2009]). A une température précise, un changement de coefficient s'opère pour un des rapports isotopiques mais pas les autres (par exemple à 71°C pour le $^{33}\alpha$ alors que le $^{34}\alpha$ a un *cross-over* à 73°C). Ainsi si initialement les coefficients de fractionnement $^{33}\alpha$ et $^{34}\alpha$ sont supérieurs à 1, dépassée une gamme de température, le coefficient de fractionnement $^{33}\alpha$ devient inférieur à 1 contrairement à $^{34}\alpha$ (Figure I.20) [Deines, 2003]. Ce phénomène apparaît pour des gammes de températures précises et *in fine* fixes et pour des systèmes (phases A et B) qui sont géologiquement rares.

Les réactions hétérogènes L'étude de Lasaga et al. [2008] a calculé que les réactions hétérogènes (à l'interface air/liquide, air/solide) entraînaient des signa-

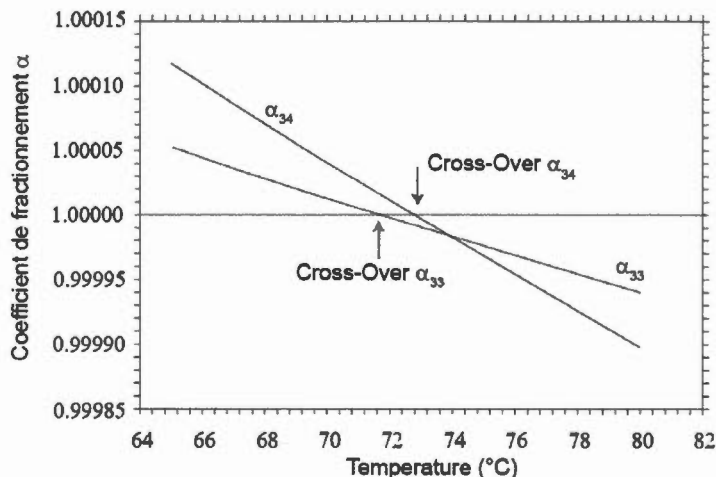


FIGURE I.20 – Coefficient de fractionnement pour deux isotopes du soufre entre une espèce gazeuse S_2 et H_2S en fonction de la température dans la gamme de température de *cross-over*. Modifié de [Deines, 2003]

tures MIF plus spécifiquement lors de réactions d'absorption et de désorption. Cependant il semblerait que l'anomalie isotopique résulte d'une troncature dans le calcul du nombre de niveaux quantiques, l'approximation étant donc erronée [Balan et al., 2009]. A ce jour, il n'existe pas de preuves pour soutenir ce mécanisme.

I.2.2.2.2 Mécanismes générant de faibles anomalies

Ces mécanismes sont souvent apparentés à des processus pour lesquels la masse des isotopes intervient, soit à l'équilibre ou encore hors équilibre. L'utilisation du terme "fractionnement indépendant de la masse" peut donc être vu comme inadapté mais sera conservé ici par cohérence avec la littérature.

Les fractionnements cinétiques. Dans le cas d'une réaction unidirectionnelle simpliste i.e. la diffusion, la masse de la molécule entière va déterminer le fractionnement isotopique où les isotopes légers diffusent le plus vite. Le produit est donc plus ou moins enrichi en isotopes légers selon l'avancement de la réaction.

L'expression du coefficient β va être modifiée, et celle-ci s'exprime comme étant :

$$\beta = \frac{\ln(m_1/m_2)}{\ln(m_1/m_3)} \quad (\text{I.61})$$

avec $m_1 : {}^{32}\text{S}$, $m_2 : {}^{33}\text{S}$ et $m_3 : {}^{34}\text{S}$. Nous obtenons donc des valeurs de ${}^{33}\beta = 0.507$ et ${}^{36}\beta = 1.94$.

Avec des pentes variables pouvant aller de 0.507 à 0.515 dans certains cas [Young et al., 2002], il n'est donc pas toujours possible de les distinguer à proprement parler du fractionnement à l'équilibre de basse ou haute température bien que le mécanisme sous-jacent soit différent.

Les processus de mélange Ces processus définis initialement par l'équation I.45 peuvent accentuer ou générer des anomalies à partir de deux pôles caractérisés par $\Delta^{33}\text{S}_A$ et $\Delta^{33}\text{S}_B = 0 \text{ ‰}$ soit sur la même droite de fractionnement terrestre. L'utilisation conjointe des équations I.59 et I.60 permet de montrer que le mélange génère des $\Delta^{33}\text{S}$ négatifs ne dépassant jamais $-0,2 \text{ ‰}$ et des $\Delta^{36}\text{S}$ positifs jusqu'à 1.2 ‰ , avec un maximum quand la contribution des deux pôles est identique pour des pôles de mélanges extrêmes variant en $\delta^{34}\text{S}$ de -50 à 20 ‰ .

La distillation de Rayleigh Ce processus défini par les équations I.50, I.51, I.53 a montré son efficacité dans le fractionnement des isotopes (notamment pour le $\delta^{34}\text{S}$). L'utilisation à nouveau des équations I.59 et I.60 montre qu'il s'agit également d'un excellent processus permettant de générer des $\Delta^{33}\text{S}$ jusqu'à 0.5 ‰ comparé à un $\Delta^{33}\text{S}$ maximum de 0.1 ‰ dans le cas d'un système fermé (tant dans le résidu que dans le produit). Ce processus fractionne également le $\Delta^{36}\text{S}$ atteignant des valeurs de -3.5 ‰ tant dans le résidu que dans le produit instantané, alors qu'il présente une valeur minimale de -0.5 ‰ dans le cas de système fermé

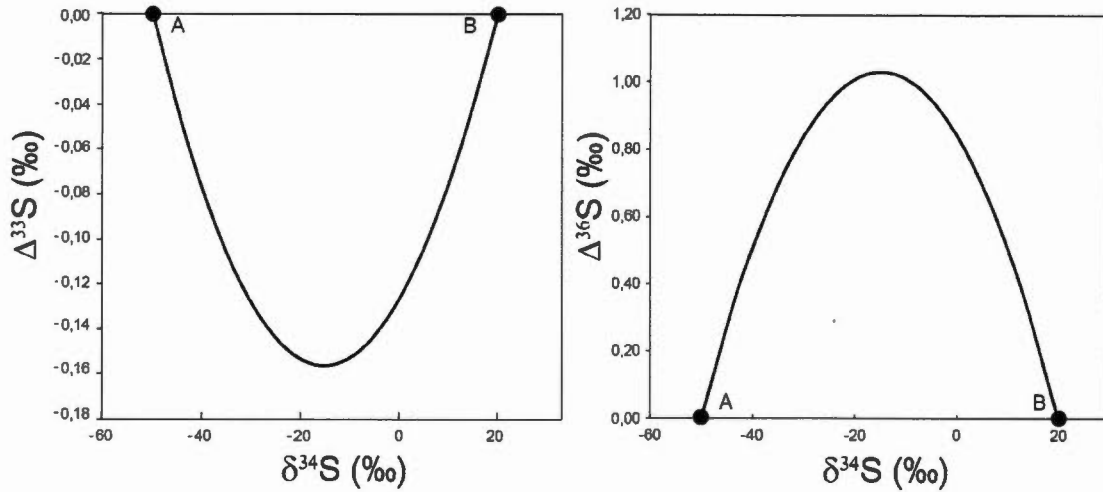


FIGURE I.21 – Évolution des $\Delta^{33}\text{S}$ et $\Delta^{36}\text{S}$ lors d'un processus de mélange entre deux pôles A et B de $\delta^{34}\text{S}$: -50 et 20 ‰ respectivement et de $\Delta^{33}\text{S}$ et $\Delta^{36}\text{S}$ nuls.

(Figure I.22).

Le lecteur notera que le composé initial est défini sur la MDFL, soit un $^{33}\beta$ de 0.515 tandis que le résidu et le produit évolue sur une pente observée différente de celle de 0.515. Cette pente observée résulte ainsi de l'effet de conservation de la masse et sera représentée par la notation $^{33}\lambda$ [Angert et al., 2003, Blunier et al., 2002]. Le lecteur retiendra alors que pour une réaction définie par des paramètres $^{33}\beta$, la pente observée $^{33}\lambda$ dans une distillation de Rayleigh sera différente. Le lecteur retiendra également que trois paramètres influent sur l'anomalie générée lors de la distillation de Rayleigh, il s'agit du coefficient $^{34}\alpha$, du $^{33}\beta$, $^{36}\beta$ et de la fraction F considérée.

De plus, si les processus de mélange et de distillation de Rayleigh peuvent générer une gamme d'anomalies similaires en système fermé, l'utilisation conjointe du $\Delta^{33}\text{S}$ et du $\Delta^{36}\text{S}$ permet de différencier ces deux processus puisque leurs évolutions sont de sens opposés dans le cas de β respectant le MDFL (Figure I.23) bien que la pente soit identique (≈ -7)

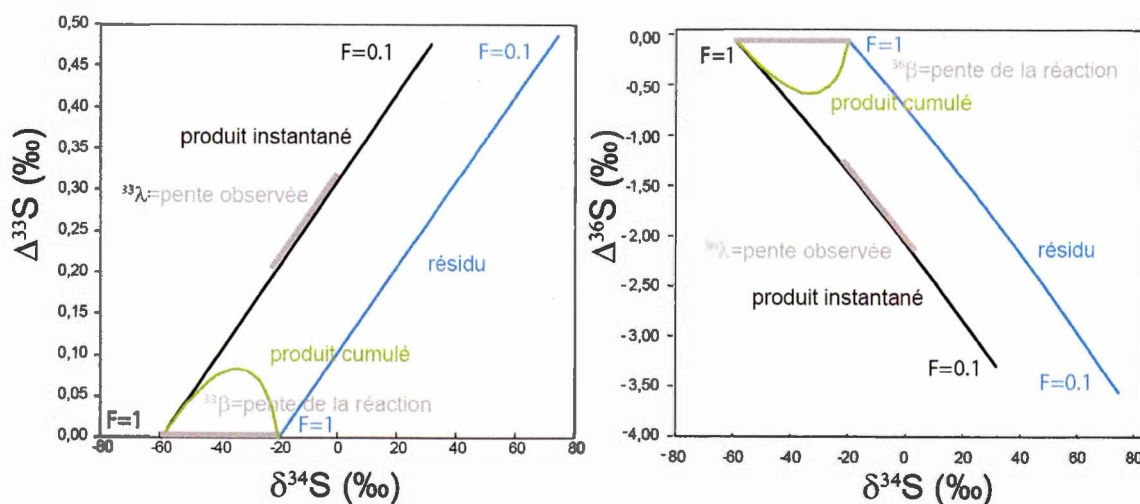


FIGURE I.22 – Évolution du $\Delta^{33}\text{S}$ et $\Delta^{36}\text{S}$ en fonction du $\delta^{34}\text{S}$ lors d'une distillation de Rayleigh avec $\alpha = 0.96$ et $\delta_{\text{total}} = -20$ ‰

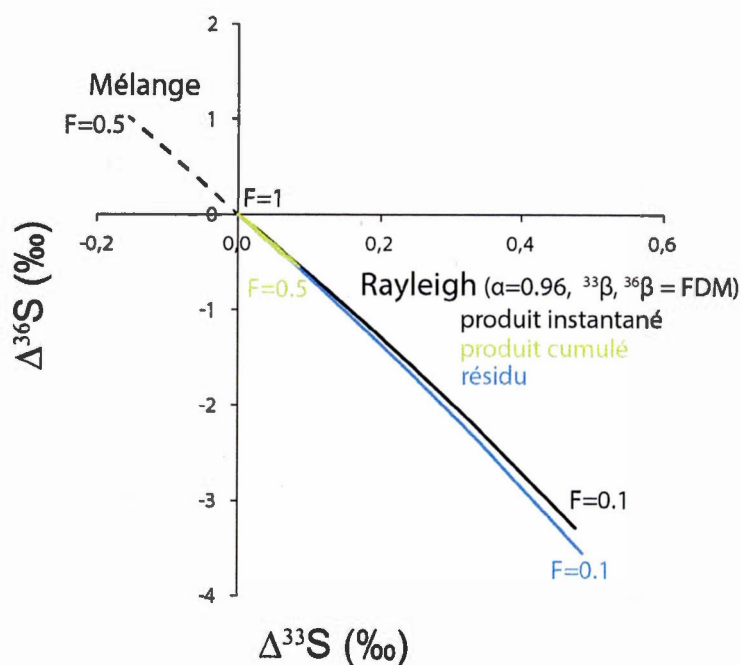


FIGURE I.23 – Évolution du $\Delta^{33}\text{S}$ en fonction $\Delta^{36}\text{S}$ lors d'une distillation de Rayleigh avec $\alpha = 0.96$, $^{33}\beta$ et $^{36}\beta$ respectant la MDFL.

L'utilisation de la formule de Rayleigh est également valable dans le cas de réaction

avec des $^{33}\beta$ et $^{36}\beta$ différents de ceux de la MDFL (i.e l'équation de Rayleigh requiert seulement que les α soient constants au long de la réaction). Ces valeurs ont d'ailleurs été reportées dans le système atmosphérique. En effet l'étude de [Harris et al. \[2013a\]](#) montre non seulement que les différentes principales voies d'oxydation du SO_2 (par OH, H_2O_2 , O_2 +TMI et O_3) présentent des α spécifiques, fonction de la température, mais également que les coefficients $^{33}\beta$ et $^{36}\beta$ sont sensiblement différents. Les différents α impliqués sont reportés dans le tableau I.4 :

TABLE I.4 – Récapitulatif des $^{34}\alpha$, $^{33}\beta$, $^{36}\beta$ déterminés par [Harris et al. \[2013a\]](#). Les données de $^{36}\beta$ sont des Communications personnelles. La voie d'oxydation via O_3 n'a pas été déterminée que pour une température (19°C) tandis que les autres voies d'oxydation ont été contraintes pour différentes températures.

Voie d'oxydation	$^{34}\alpha$	$^{33}\beta$	$^{36}\beta$
OH	$^{34}\alpha-1 = 10.60 - 0.004 \text{ T}$	0.503	1.97
H_2O_2	$^{34}\alpha-1 = 16.51 - 0.085 \text{ T}$	0.511	1.82
$\text{O}_2 + \text{TMI}$	$^{34}\alpha-1 = -5.039 - 0.237 \text{ T}$	0.537 pour $\text{T} > 20$ 0.498 pour $\text{T} < 20$	1.98
O_3	-	0.903	-

Ces coefficients sont de 0.503 pour une oxydation par OH, 0.511 par H_2O_2 , de 0.537 pour les TMI quand la température est supérieure à 20°C , et de 0.498 quand la température est inférieure à 20°C . La pente pour l'oxydation par O_3 n'est pas présentée dans cette partie. Bien qu'une étude antérieure de [\[Harris et al., 2012b\]](#) ait supposé un $^{33}\beta$ de 0.903 pour cette voie, ce dernier n'a été déterminé qu'à une seule température (19°C), engendrant une forte incertitude quant à la fiabilité de ce résultat. Effectivement, dans cette même étude, [\[Harris et al., 2012b\]](#) ont proposé des pentes pour OH, H_2O_2 , O_2 +TMI respectivement de 0.470, 0.472 et 0.678 à 19°C . Dans ce cas la distillation de Rayleigh permet d'expliquer une variabilité des pentes dans le diagramme $\Delta^{33}\text{S}$ et $\Delta^{36}\text{S}$.

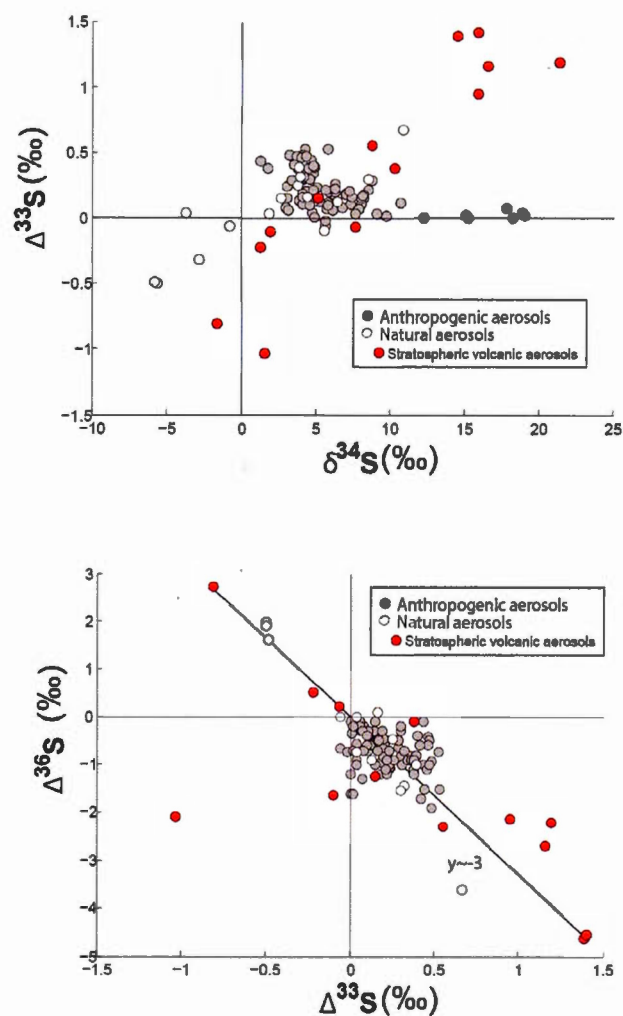


FIGURE I.24 – Compilation des données isotopiques en $\delta^{34}\text{S}$, $\Delta^{33}\text{S}$ et $\Delta^{36}\text{S}$ des aérosols modernes naturels et anthropiques. Si les aérosols naturels peuvent être troposphérique ou stratosphérique, les aérosols anthropiques sont uniquement troposphériques [Baroni et al., 2007, 2008, Bindeman et al., 2007, Savarino et al., 2003]

I.2.2.3 Applications aux aérosols

Des analyses ont par ailleurs montré la présence d'anomalies $\Delta^{33}\text{S}$ et $\Delta^{36}\text{S}$ dans les aérosols variant de 0 à 0.5 ‰ pour les aérosols anthropiques [Guo et al., 2010, Romero and Thiemens, 2003, Shaheen et al., 2014] et de -1.5 jusqu'à 1.5 pour les aérosols naturels [Baroni et al., 2007, 2008, Bindeman et al., 2007, Savarino et al., 2003] (Figure I.24). Parmi les aérosols naturels, ce sont les aérosols volcaniques injectés dans la stratosphère qui présentent la plus grande gamme de variation.

Si les signatures isotopiques des aérosols de sulfates dans la stratosphère sont généralement expliquées par des réactions photochimiques, les aérosols urbains dans la troposphère ne le peuvent pas. Les premières hypothèses susceptibles d'expliquer ces anomalies $\Delta^{33}\text{S}$ seraient alors les différentes voies d'oxydations du SO_2 dont quelques unes ont été caractérisées par Harris et al. [2013a]. Cependant les signatures isotopiques les plus élevées (jusqu'à 0.5 ‰) ne sont actuellement pas encore expliquées par ces quelques voies d'oxydation. De fait, de nombreuses inconnues subsistent puisque les fractionnements isotopiques associés à chacune des étapes de formations d'aérosols secondaires ne sont pas entièrement contraintes (Figure I.25).

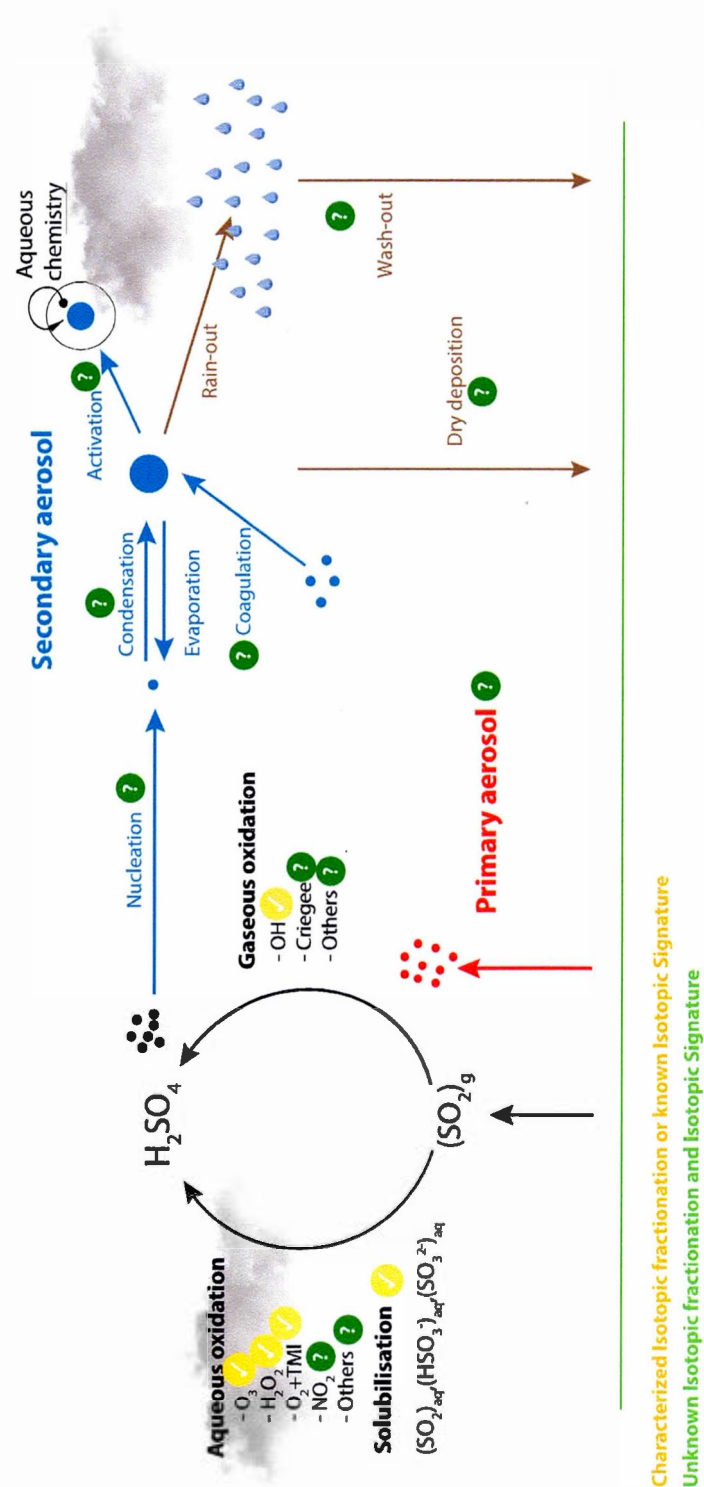


FIGURE I.25 – Schéma récapitulatif des données et des fractionnements isotopiques connus et reportés dans la littérature.

CHAPITRE II

SECTION ANALYTIQUE

Dans la nature, le soufre peut être sous plusieurs formes telles que les sulfures, sulfates, soufres élémentaires ou encore le soufre organique. Selon la forme considérée, l'extraction du soufre nécessite des chimies de réduction spécifiques. Dans notre cas, le matériel considéré dans cette thèse est le sulfate dans le sens où les espèces soufrées émises (H_2S , SO_2) vont s'oxyder dans l'air à l'état S(VI) ; dès lors la probabilité de préserver le soufre sous les états d'oxydation (II) pour les sulfures ou (IV) pour le soufre élémentaire est faible. Bien que l'étude de [Longo et al., 2016] montre que du soufre élémentaire puisse être présent dans les aérosols, des analyses complémentaires sur certains échantillons après avoir effectué la chimie propre à l'extraction des sulfures montrent que ces derniers sont négligeables.

La quantité de soufre sous forme de sulfates dans les aérosols étant faible, il est nécessaire de développer une technique d'analyse adéquate. Le protocole communément utilisée par l'ensemble de la communauté sera d'abord présenté, suivi du développement analytique permettant l'analyse de faibles quantités de soufre dans les échantillons.

II.1 Analyse isotopique

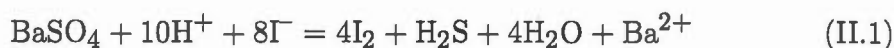
Les résultats présentés dans cette thèse ont tous été obtenus via un spectromètre de masse à source gazeuse MAT-253 sur la molécule SF_6 dont les détails seront fournis par la suite. Le soufre (sulfure sulfate) dans nos échantillons naturels ne

peut donc pas être analysé directement. Deux étapes sont dès lors nécessaires ; une étape de chimie et une étape de fluoration. Dans cette section, nous présentons la technique d'extraction du soufre. Cette technique est communément utilisée par l'ensemble de la communauté.

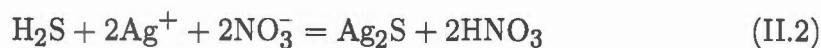
II.1.1 Chimie

Nous ne présenterons aux lecteurs, dans cette sous-section, que la chimie d'extraction du soufre par réduction des sulfates. L'étape de chimie a pour but de convertir le sulfate en sulfure d'argent Ag_2S .

L'échantillon est introduit dans un ballon et mis à réagir avec une solution réductrice composée d'un mélange de HI , H_3PO_2 et HCl [Thode et al., 1961] pendant 2h selon la réaction suivante :



Le H_2S formé est poussé par un flux d'azote le faisant traverser successivement à travers un réfrigérant où la majorité des vapeurs acides telles que HCl seront recondensées, un piège à eau solubilisant les gaz (HCl par exemple) qui auraient traversé le réfrigérant ainsi que les impuretés résiduelles solubles et enfin une solution de nitrate d'argent de formule AgNO_3 . Le montage de l'expérience est identique à celui utilisé par [Oduro et al., 2011a] et est représenté en Figure II.1. Le pH du piège à eau est mesuré systématiquement avant et après la réaction, le pH étant neutre au début de l'expérience (≈ 7). Ces deux éléments vont alors réagir et former l' Ag_2S selon la réaction ci-dessous :



Les compositions utilisées des différentes solutions sont reportées dans le Tableau II.1.

TABLE II.1 – Composition des solutions utilisées en chimie

Solution	Composition
[Thode et al., 1961]	(52 %) 410 mL de HCl (12N) (15 %) 121 mL de H ₃ PO ₂ (32%) 250 mL de HI
AgNO ₃	5.28 g/ 100 mL d'eau
Acétate de zinc	5.28 g/ 100 mL d'eau
[Pepkowitz and Shirley, 1951]	(32 %) 160 mL de HCl (12N) (13 %) 40 mL de H ₃ PO ₂ (32%) 100 mL de HI
Ammoniac	2 gouttes

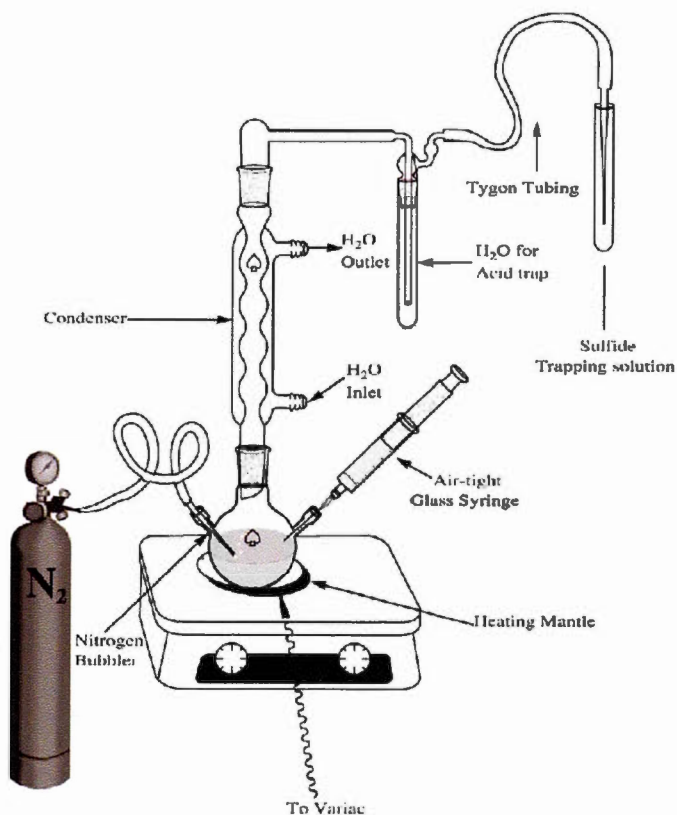


FIGURE II.1 – Schéma du montage pour la chimie [Oduro et al., 2011a]

Le suivi de la réaction d'extraction du soufre est contrôlé par une modification successive de la couleur de la solution d' AgNO_3 initialement transparente. Très rapidement après le début de la réaction, cette dernière arbore une couleur jaunâtre témoin de la précipitation d' Ag_2S . L'extraction, considérée complète quand la couleur jaunâtre redevient transparente, dure ainsi en moyenne 2h. Au-delà de cette durée, la solution vire vers une couleur marronâtre, synonyme d'une précipitation de AgPx [Labidi, 2012]. La fin de la réaction est suivie d'une mesure du pH du piège à eau et d'une série de purifications de l' Ag_2S par rinçage à l'eau, puis par une réaction avec du NH_4OH [Core, 2004a, Oduro et al., 2011a] afin d'éliminer le potentiel chlorure d'argent (AgCl) formé. L'ensemble est ensuite mis à sécher dans une étuve à 80°C pendant 8h.

II.1.2 Fluoration et spectrométrie de masse

L'analyse isotopique du soufre sur un spectromètre de masse à source gazeuse peut être effectuée sur l'hexafluorure de soufre (SF_6) ou le dioxyde de soufre (SO_2). Ce dernier est un gaz connu pour sa forte adsorption pouvant conduire à des effets mémoires importants durant les analyses, qui dès lors peuvent affecter la composition isotopique des échantillons mesurés postérieurement. Si de nos jours, le couplage d'un analyseur élémentaire à un spectromètre de masse à source gazeuse permet l'analyse d'échantillons avec des effets mémoires limités [De Groot, 2004], l'analyse sur la molécule SO_2 ne permet pas de mesurer directement les abondances des $\delta^{33}\text{S}$, $\delta^{34}\text{S}$ et du $\delta^{36}\text{S}$ à cause des interférences isobares. En effet, les isotopologues $^{34}\text{S}^{16}\text{O}^{16}\text{O}$ et $^{32}\text{S}^{16}\text{O}^{18}\text{O}$ possèdent tous deux la masse 66 empêchant la mesure directe du ^{34}S , de même que les isotopologues $^{36}\text{S}^{16}\text{O}^{16}\text{O}$ et $^{34}\text{S}^{16}\text{O}^{18}\text{O}$ possèdent tous deux la masse 68 empêchant la mesure du ^{36}S . L'analyse sur le SF_6 , bien que nécessitant la manipulation de composés toxiques (fluor ou F_2 et pentafluorure de bromium BrF_5), présente des avantages ; le fluor ne

présentant qu'un seul isotope, l'analyse directe des trois isotopes ^{33}S , ^{34}S et du ^{36}S est donc possible. De plus, du fait de sa propriété inerte, le SF_6 ne s'adsorbe pas dans le spectromètre de masse, s'affranchissant de l'effet mémoire. Ainsi, les résultats présentés dans cette thèse ont tous été obtenus sur la molécule SF_6 .

II.1.2.1 Production et Purification du SF_6

L'ensemble des réactions de production et de purification du SF_6 se fait dans une ligne à vide en acier inoxydable dont le schéma est présenté en Figure II.2. Le SF_6 est le produit d'une réaction de 8h à 300°C , dite de « fluoration », entre l' Ag_2S , séché puis introduit dans un tube de nickel, et le F_2 , introduit en excès selon la réaction suivante (étape 1) :



Le F_2 provient d'un générateur à fluor, dans lequel du sel d'Asprey de formule K_3NiF_7 a été introduit [Asprey, 1976]. Ce dernier, fonction de la température, peut capturer le F_2 à faible température (150°C) ou le libérer par déstabilisation du sel à haute température (400°C). Un piège à azote liquide (PF-1) est installé en amont des tubes de nickel afin de purifier le F_2 libéré. Avant la fluoration, l'ensemble de la ligne ainsi que les tubes en nickel dans lesquels ont été introduits les échantillons d' Ag_2S doivent présenter un vide de l'ordre de $< 7.10^{-3}$ mBar à 125°C , évaporant l'eau pour limiter la formation de composés additionnels indésirables tels que HF. Après fluoration de l' Ag_2S , l'excès de fluor, en raison de sa haute réactivité, est par la suite mis à réagir avec du KBr (étape 3) afin de former du Br_2 qui est finalement piégé dans le tube de KeliF. Les échantillons sont mis à réagir pendant 8 h à 350°C .

Cependant en dépit de toutes les précautions prises, la réaction de fluoration

génère d'autres produits tous aussi indésirables tels que HF, CF₄ ou encore C₃F₆. L'étape de purification consiste donc à isoler le SF₆ des autres gaz afin de pouvoir l'analyser par spectrométrie de masse. De façon générale, la purification se fait en deux phases :

- La première (étape 2) se base sur la faible pression de vapeur saturante des gaz tels que SF₆, HF, CF₄, C₃F₆ à la température de l'azote liquide (-196°C). Le SF₆ est purifié des autres gaz par distillation à -125°C par le biais d'un piège à température variable (PTV).
- La deuxième (étape 4) est réalisée grâce à la chromatographie en phase gazeuse par le biais de deux colonnes afin de séparer les reliques de gaz indésirables (C₃F₆ du SF₆). Après purification, le SF₆ est isolé et injecté dans le spectromètre de masse (étape 5). Le lecteur peut trouver des informations plus détaillées dans l'article présenté en partie 2.2.1.

II.1.2.2 Mesures isotopiques

La mesure des multi-isotopes $\delta^{33}\text{S}$, $\delta^{34}\text{S}$ et $\delta^{36}\text{S}$ est réalisée sur un spectromètre de masse double introduction à source gazeuse MAT-253. De façon globale, un filament de tungstène émet des électrons qui par impact vont ioniser le gaz, formant dans notre cas les ions SF₅⁺ qui sont accélérés et séparés selon leurs rapports masses/charges (ici : 127, 128, 129 et 131). Les courants générés sont mesurés sur les cages de Faraday. Le système de double introduction, ou analyse en *dual-inlet*, permet d'analyser alternativement sur 10 cycles le gaz de référence et l'échantillon situés respectivement dans les deux réservoirs variables. Les résistances utilisées dans le spectromètre de masse pour les masses/charges 127, 128, 129 et 131 sont respectivement de 3.10⁸, 3.10¹⁰, 1.10¹⁰ et 1.10¹² Ω.

Des analyses préalables sont effectuées systématiquement avant chaque série de

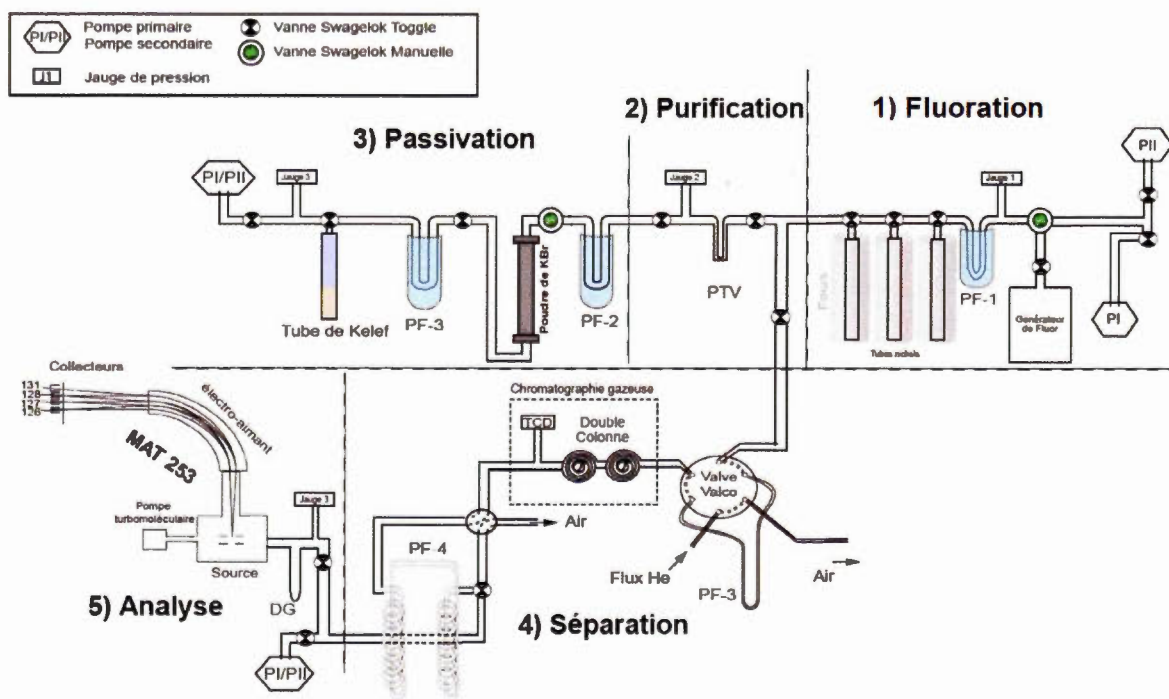


FIGURE II.2 – Schéma représentatif de la ligne de fluoration utilisée au cours de cette thèse. Les quatre parties sont représentées distinctement. Avec PF : Piège à fluor, PTV : Piège à température variable, DG : Doigt de gant. [Labidi, 2012]

mesures sur le spectromètre de masse au cours desquelles le même gaz de référence est introduit dans les deux réservoirs variables ; il s'agit « d'enrichissement zéro ». Les mesures en $\delta^{33}\text{S}$, $\delta^{34}\text{S}$ et $\delta^{36}\text{S}$ doivent être respectivement de l'ordre de $0.005 \pm 0.001 \text{ ‰}$, $0.001 \pm 0.005 \text{ ‰}$, $0.001 \pm 0.2 \text{ ‰}$ avant chaque série de mesure afin de s'assurer que le spectromètre de masse soit propre tant au niveau des capillaires, qu'au niveau de la source.

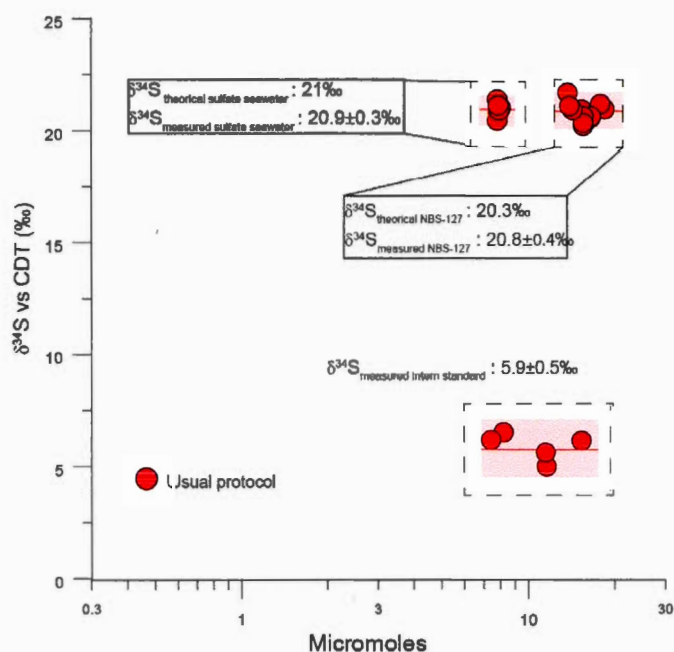


FIGURE II.3 – Analyse chimique et isotopique de standard interne, de standard international NBS -127 et d'eau de mer à partir du protocole normal, utilisé par l'ensemble de la communauté

II.1.3 Analyses de standards "internationaux"

Les résultats présentés dans cette sous-section sont reportés dans la Figure II.3 et nous confortent du bon déroulement de l'analyse. Les premières expériences ont été réalisées sur de l'eau de mer ($\delta^{34}\text{S vs CDT} = 21 \text{ ‰}$) réduisant les sulfates en H_2S via la solution de Thode et montrent après fluoration et purification, une

valeur moyenne de 20.9 ± 0.3 ‰. Des analyses sur un standard international de sulfates sous forme de sulfate de baryum BaSO_4 , NBS-127 ($\delta^{34}\text{S}$ vs CDT = 20.3 ‰) montrent, pour des quantités de l'ordre du milligramme introduites, une moyenne de $\delta^{34}\text{S}$ vs CDT = 20.8 ± 0.4 ‰. Bien que les valeurs obtenues soient légèrement plus élevées que celle de référence, elles restent dans la gamme de variation. Des expériences complémentaires sur un standard interne pour des quantités similaires montrent une moyenne de $\delta^{34}\text{S}$ vs CDT = 5.9 ± 0.5 ‰.

Les analyses effectuées sur des sulfates sous forme solide (BaSO_4) montrent un écart-type plus élevé que celles effectuées sur l'eau de mer attestant d'une attaque acide plus efficace en milieu aqueux.

II.1.4 Les difficultés

En raison des faibles teneurs en soufre dans notre matériel d'étude, il a été nécessaire de s'assurer que les étapes d'analyses définies précédemment (partie 2.1) pouvaient s'appliquer. Si le spectromètre de masse est utilisé pour analyser des échantillons de l'ordre de quelques micromoles de soufre en routine, il a été nécessaire de s'assurer que le spectromètre de masse avait le potentiel d'analyser de petites quantités pouvant atteindre des nanomoles.

Dans cette section, nous fournissons aux lecteurs le manuscrit d'un article accepté à la revue *Rapid Communication in Mass Spectrometry* dans lequel nous présentons une méthode afin d'analyser les $\delta^{34}\text{S}$, $\delta^{33}\text{S}$ et $\delta^{36}\text{S}$ sur une molécule de SF_6 jusqu'à 0.1 micromole, ainsi que les $\delta^{34}\text{S}$ et $\delta^{33}\text{S}$ pour des échantillons de 20 nanomoles sur un spectromètre de masse MAT-253 via l'utilisation d'un microvolume et par le changement de résistances. Des quantités décroissantes d'échantillons de standards internationaux d' Ag_2S (IAEA-S1 et IAEA-S3) qui ont été fluorés et purifiés montrent des valeurs de $\delta^{34}\text{S}$, $\Delta^{33}\text{S}$ et $\Delta^{36}\text{S}$ similaires à

celles mesurées de façon conventionnelle. Tout comme les analyses en dual-inlet, des enrichissements zéros précèdent l'ensemble de nos résultats. Aucune analyse n'a été effectuée tant que les enrichissements zéros n'étaient pas satisfaisants. Après s'être assuré que les analyses de nanomoles de SF_6 soient possibles au spectromètre de masse, il a été nécessaire de vérifier la chimie.

II.1.5 Analyses de micro- et nano-quantités au spectromètre de masse (Article 1)

Improved analysis of micro and nanomole-scale sulfur multi-isotope compositions by gas
source isotope ratio mass spectrometry

Au Yang D.^{a,b*}, Landais G.^a, Assayag N.^a, Widory D.^b, Cartigny P.^a

^a Laboratoire de Géochimie des Isotopes Stables, Institut de Physique du Globe de Paris,
Université Paris Diderot, CNRS UMR 7154, Sorbonne Paris-Cité, 1 rue de Jussieu, 75005
Paris, France

^b GEOTOP/Université du Québec à Montréal (UQAM), Montréal H3C 3P8, Canada

*: Corresponding author: auyang@ipgp.fr

Abstract

RATIONALE: Multiple sulfur isotope compositions are usually measured on relatively large samples (in the range of micromoles), however sometimes only small amounts are available and thus it is necessary to analyze small (sub-micromole) samples. We report an improved method to measure of multiple sulfur isotope compositions: $\delta^{33}\text{S}$, $\delta^{34}\text{S}$ and $\delta^{36}\text{S}$ -values on the SF_6 molecule (m/z : 127, 128, 129, 131) for quantities down to 0.1 micromole, and $\delta^{33}\text{S}$ and $\delta^{34}\text{S}$ -values for quantities down to 20 nanomoles.

METHODS: Multiple sulfur isotope analyses including fluorination and purification of two international Ag_2S standards, IAEA-S1 and IAEA-S3 were carried out at various low concentrations on a dual-inlet isotope ratio mass spectrometer using a microvolume and modified resistor capacities.

RESULTS: The results yielded a narrow range of $\delta^{34}\text{S}$ -values vs. CDT, with an overall standard deviation of ± 0.2 ‰ which was within the range of certified values. This demonstrates the feasibility of determining both $\Delta^{33}\text{S}$ and $\Delta^{36}\text{S}$ -values on the sub-micromole scale, and $\Delta^{33}\text{S}$ -values on the nanomole scale with similar accuracy to conventional dual-inlet analysis.

CONCLUSIONS: The analysis of the three S-isotope ratios on the SF_6 molecule using the so-called conventional fluorination method and dual-inlet ion-ratio mass-spectrometry is reliable for sample-sizes down to ~ 20 nanomoles. Despite being close to the theoretical limits for maintaining the viscous flow regime of gas in the capillary, errors were not limited by counting statistics but more likely relate to sample gas purification.

Introduction

Sulfur (S) is an ubiquitous element which occurs in various forms and states of oxidation on Earth. It is involved in many biotic and abiotic chemical processes and isotopes are widely distributed. This distribution has been greatly studied both to increase understanding of chemical pathway constraints, as well as to track the origins of S in various environments^[1-5]. Multiple sulfur isotope compositions ($^{33}\text{S}/^{32}\text{S}$, $^{34}\text{S}/^{32}\text{S}$ with or without $^{36}\text{S}/^{32}\text{S}$, noted hereafter as $^{3x}\text{R} = ^{3x}\text{S}/^{32}\text{S}$) have been used, for example, to better characterize the Earth Great Oxygenation Event (GOE) 2.4 Ga ago^[6]. At thermodynamic equilibrium, e.g. the three isotope ratios ($\delta^{33}\text{S}$, $\delta^{34}\text{S}$, $\delta^{36}\text{S}$) primarily scale on their relative mass differences. The fractionation between all S isotopes can be predicted using a high temperature approximation of their partition function^[7]. This is referred to as mass-dependent fractionation (MDF)^[6]:

$$\frac{^{33}R_{\text{sample}}}{^{33}R_{\text{CDT}}} = \left(\frac{^{34}R_{\text{sample}}}{^{34}R_{\text{CDT}}} \right)^{0.515} \quad (1)$$

$$\frac{^{36}R_{\text{sample}}}{^{36}R_{\text{CDT}}} = \left(\frac{^{34}R_{\text{sample}}}{^{34}R_{\text{CDT}}} \right)^{1.89} \quad (2)$$

$$\delta^{3x}\text{S} = \left(\frac{^{3x}R_{\text{sample}}}{^{3x}R_{\text{CDT}}} - 1 \right) \quad (3)$$

where

Several processes (biological, photolysis, mixing, open system etc.)^[8, 9] can lead to generally small, but analytically significant, isotope deviations from the MDF reference array (or terrestrial fractionation line; TFL). These deviations are generally referred to as mass-independent fractionations (MIF) although mass-conservative effects are certainly one of the most significant processes. They are expressed by the non zero $\Delta^{3x}\text{S}$ -value defined as^[6]:

$$\Delta^{33}\text{S} = \delta^{33}\text{S} - \left((\delta^{34}\text{S} + 1)^{0.515} - 1 \right) \quad (4)$$

$$\Delta^{36}\text{S} = \delta^{36}\text{S} - \left((\delta^{34}\text{S} + 1)^{1.89} - 1 \right) \quad (5)$$

Numerous studies in the fields of biology and geochemistry have analyzed multiple S-isotope compositions in the mantle^[10], the crust and sediments^[11], the atmosphere^[6] and chondrites^[12]. Gas source mass spectrometry is the most common technique used to measure MDF and MIF but requires a few micromoles of S^[10, 13, 14]. These relatively large amounts of S prevent the analysis of the S-isotope compositions of small samples such as the sulfide inclusions in diamonds and olivines^[15]. For such small-sized S samples, the S isotope compositions can be measured using either an ion probe^[16] or a Gas Chromatograph Multi-Collector Inductively

Coupled Plasma Mass Spectrometer (the technique is thereafter referred as GC/MC-ICP-MS)^[17]. Although many studies^[18-21] have recently used these techniques to analyze S isotope compositions, the techniques have clear limitation : i) ICP-MS does not provide a highly precise measure of the $^{33}\text{S}/^{32}\text{S}$ ratio (with corresponding error on $\Delta^{33}\text{S}$ -value of $\pm 0.1 \text{ ‰}$ ^[17]) and the isobaric interference due to the presence of ^{36}Ar in the plasma reduces the precision of the $^{36}\text{S}/^{32}\text{S}$ ratio ii) the precision of both $\Delta^{33}\text{S}$ ($\pm 0.1 \text{ ‰}$) and $\Delta^{36}\text{S}$ -values ($\pm 0.5 \text{ ‰}$)^[16, 22] measured by an ion probe is low however this method has been used in Archean-related samples. These techniques are however not sufficient when dealing with narrow S MIF isotope ranges. Ono *et al.*^[23] developed an analysis technique using a laser fluorination isotope-ratio-monitoring gas chromatography mass spectrometer rendering the analysis of nanomole samples possible. However, this technique has some disadvantages. Because of the He-carrier gas used, the SF_5^+ peaks which are initially well resolved in the dual-inlet analysis (i.e. when pure SF_6 is used) with standard introduction, become broader and lead to a peak tailing which requires significant correction of generated raw ^{33}S -data (i.e. typically $> 30 \text{ ‰}$). This results from low energy ions which cause a significant tailing of $m/z : 129$ (i.e. corresponding to $^{34}\text{SF}_5^+$) on $m/z : 128$ (i.e. corresponding to $^{33}\text{SF}_5^+$). Moreover, analysis by a He-carrier gas chromatograph isotope ratio mass spectrometer is sample-size sensitive, introducing unwanted imprecision^[23].

Our approach has therefore focused on pushing the limits of sulfur multi-isotope analysis by conventional gas source dual-inlet mass-spectrometry. We report here multiple sulfur isotope compositions ($\delta^{33}\text{S}$ -values, $\delta^{34}\text{S}$ -values and $\delta^{36}\text{S}$ -values) for both micromole and nanomole scale samples using a gas source mass spectrometer, with no correction and independent from the sample size. Small samples ($< 1 \mu\text{mol}$) cannot usually be analyzed with the standard introduction through dual-variable-volume inlets, although the use of a microvolume device allows the sample of condensable gas to be decreased to $0.3 \mu\text{moles}$. In gas source mass spectrometry, isotope analysis can only be operated when viscous flow is maintained within the capillaries so that all molecules follow identical pathways, preventing any analytical isotope fractionation. Conversely, in the case of molecular flow, each molecule follows an independent pathway, ultimately leading to kinetic isotope fractionation. The flow mode is determined by the Knudsen number ($\text{Kn} = \text{mean free path}/\text{characteristic physical length scale}$) where $\text{Kn} < 0.01$ represents a viscous flow while $\text{Kn} > 0.5$ is typical of a molecular flow. It is defined as :

$$Kn = \frac{\lambda}{D} \quad (6)$$

where λ is the mean free path and D the internal diameter of the capillary ($\sim 1.27 \cdot 10^{-4}$ m) and λ is defined as:

$$\lambda = \frac{1}{\sqrt{2}\pi\sigma^2n} \quad (7)$$

with σ the effective diameter of the gas, n the mole and according to the statistical mechanics,

$$PV = nkT \quad (8)$$

where k is the Boltzmann constant, T the temperature. The pressure required to maintain the viscous flow conditions can be estimated by mixing equations (6), (7), (8):

$$P = \frac{kT}{D\pi\sqrt{2}\sigma^2Kn} \quad (9)$$

We analyzed S in the form of SF_6 (gas) with $\sigma_{\text{SF}_6} : 4.77 \text{ \AA}^{[24]}$. The corresponding SF_6 pressure limit to achieve a non-continuous flow ($Kn \sim < 0.5$) is 0.6 mBar which is smaller than the minimal pressures for CO_2 (1.2 mBar with $\sigma_{\text{CO}_2} : 3.44 \text{ \AA}$) and N_2 (1.1 mBar with $\sigma_{\text{N}_2} : 3.64 \text{ \AA}^{[25]}$). The approximated minimal amount of SF_6 is then deduced using the ideal gas law: 0.1 micromoles for the standard introduction through dual-variable-volume inlets corresponding to a minimal 4 cm^3 volume, and 32 nanomoles through the microvolume device of which the minimum size is 0.125 cm^3 .

Methods

We evaluated the accuracy of simultaneous $\delta^{33}\text{S}$ -values, $\delta^{34}\text{S}$ -values and $\delta^{36}\text{S}$ -values over a large range of concentrations by dual-inlet isotope ratio gas source mass spectrometry (DI-IRMS; Thermo-Fisher MAT-253, Thermo Fisher Scientific GmbH, Hanna-Kunath-Str. 11, 28199 Bremen Germany) on two international Ag_2S standards (available at ^[26]); IAEA-S3 ($\delta^{34}\text{S}$ -value = -32.3 ‰ vs. CDT) and IAEA-S1 ($\delta^{34}\text{S}$ -value = -0.3 ‰ vs. CDT by definition), to test two distinct introduction techniques: 1) the inbuilt isotope ratio mass spectrometer bellows and 2) trapping within a microvolume connected to the isotope ratio mass spectrometer. The standard introduction through dual-variable-volume inlets is hereafter referred to as the dual-inlet mode (DI-mode) while the analysis through the microvolume device is referred to as the microvolume mode. The sulfur isotope analysis was based on the protocol described in Farquhar *et al.*^[13]. Ag_2S powder was weighed on aluminum foil, introduced into a nickel bomb and reacted with approximately 200 Torr of fluorine overnight

at 250 °C. The produced SF₆ (Table 1), was then purified, first cryogenically (at -196 °C) to separate the sample from the excess fluorine, then distilled at -125 °C to separate SF₆ from C₃F₆. SF₆ was finally purified by gas chromatography using a composite column consisting of a 2m 5Å molecular sieve (diameter 3,17 mm) followed by a 2m Haysep Q® column. SF₆ was quantified by a capacitance manometer to check the fluorination yield and subsequently analyzed by mass spectrometry in which the S multiple isotope compositions were measured in dual-inlet (DI) mode and compared with our internal standard. The background was monitored before and during the analysis. The resistances for cups 5 (m/z : 127), 6 (m/z : 128), 7 (m/z : 129) and 8 (m/z : 131) were $3 \cdot 10^8$, $3 \cdot 10^{10}$, $1 \cdot 10^{10}$ and $1 \cdot 10^{12}$ Ω, respectively^[23]. The filament emission was set at 1.5 mA. These isotope ratio mass spectrometer settings were optimized in order to achieve a linearity close to < 0.05 ‰/V and to significantly increase the SF₆ signal on the isotope ratio mass spectrometer, with the aim to reach an optimal SF₆ signal of approximately 2V for m/z : 127 by introducing ~ 5 μmol of S.

After some preliminary tests the cleanliness of the mass spectrometer ion-source was found to be crucial. All data were thus generated in a row and none were rejected after the ion-source was entirely disassembled and carefully cleaned. It was also recognized that data accuracy was tightly related to the background (particularly on m/z : 131) with increasing background levels being associated with either inaccurate or less precise results. There was no increase in background for any of the data generated here. Every measurement, i.e. whatever the sample size, consisted of ten reference/sample comparisons with a counting time of 26 s for each cycle and 15 s of idle time. The background was measured for 1 min before every measurement and the value was checked again at the end of each analysis.

Isotope analysis of SF₆ micromoles (0.1 μmole < SF₆ < 2 μmoles)

We used a microvolume device from Thermo-Fisher that is connected to the isotope ratio mass spectrometer using an additional capillary (0.12 mm internal diameter), thus bypassing the variable volume inlet. This allowed us to significantly reduce the volume of the sample transfer, from 4 (DI-mode, bellow fully compressed) to 0.25 cm³ (microvolume). The cold finger of the microvolume allows SF₆ to be concentrated at liquid nitrogen temperature, increasing the signal by a factor 16. For samples between 0.1 and 2 μmoles, the purification procedure was not changed and in particular, the SF₆ peak could still be identified using the thermal conductivity detector of our GC-system operating at a high amplification (0.5 to 2 mV).

Isotope analysis of SF₆ nanomoles (20 nanomoles < SF₆ < 100 nanomoles)

The analysis of SF₆ nanomoles in DI-mode requires 1) a clean ionization source to ensure minimum contamination by preventing recombination e.g. with carbon in the source and 2) increasing the resistor capacities in the collection part of the isotope ratio mass spectrometer in order to increase the currents from the low intensities generated by the small quantities of S introduced. The resistance was ten times greater than that normally used: $3 \cdot 10^9$, $3 \cdot 10^{11}$, $1 \cdot 10^{11}$ and $1 \cdot 10^{12} \Omega$ for cups 5 (m/z : 127), 6 (m/z : 128), 7 (m/z : 129) and 8 (m/z : 131), respectively. The resistance for cup 8 was not increased, as there is no resistor available in the $10^{13} \Omega$ range for our mass spectrometer. Therefore, for samples of nanomole size it was not possible to accurately measure the corresponding $\delta^{36}\text{S}$ -value. Emission of the filament was also substantially increased (up to 2 mA), to increase the ion beam by up to 25 %. Identifying the SF₆ peak during the chromatographic separation, even at high amplification, is challenging as, at these voltages (< 0.2 mV), it is generally difficult to differentiate the SF₆ peak from the chromatographic background. Thus, background, pressure, helium flux and transfer time were carefully monitored during the analysis. For smallest samples, SF₆ was purified by cryotrapping at the same retention time as for larger samples. The yield of nanomole samples could not be determined because of the lack of sensitivity of our capacitance manometer, however Ueno *et al.* [27] showed that this yield does not affect the $\delta^{34}\text{S}$ -values.

Results and discussion

The $\delta^{34}\text{S}$ -values were measured according to our in-house SF₆ tank that had been previously calibrated with the IAEA-S1 international standard. We previously analyzed pieces of CDT in our laboratory [28, 29] allowing us to express data relative to CDT in the present study, according to the method by Defouilloy *et al.* [29]. We thus anchored the $\delta^{34}\text{S}$ -values to CDT and expressed them directly against it. No corrections were carried out, other than the normalization of the data to CDT.

Figure 1 and Table 1 report the S multiple isotope compositions ($\delta^{3x}\text{S}$ -values vs. CDT) obtained for the IAEA-S1 standard. The average $\delta^{33}\text{S}$ -values were $-0.10 \pm 0.06 \text{ ‰}$ (1σ), $-0.19 \pm 0.30 \text{ ‰}$ for micromole and nanomole size samples, respectively. The average $\delta^{36}\text{S}$ -value was $-1.50 \pm 0.30 \text{ ‰}$ (2σ) for micromole samples. As previously mentioned, it was not possible to measure $\delta^{36}\text{S}$ -values for the nanomole samples. The average $\delta^{34}\text{S}$ -values for the micromole and nanomole samples were respectively $-0.36 \pm 0.13 \text{ ‰}$ (1σ) and $-0.48 \pm 0.58 \text{ ‰}$. A Student's t-test showed differences between the isotope compositions of micromole and

nanomole samples of $\delta^{34}\text{S}$ and $\delta^{33}\text{S}$ using the standard introduction, at an α threshold of = 0.1 % ($t = 30.212 > t_{(16,\alpha)} = 4.015$). As the analysis of nanomole samples is more sensitive to blank, the negative $\delta^{34}\text{S}$ -value ($-0.48 \pm 0.58 \text{ ‰}$) obtained for the nanomole sample could be explained by an isotope shift following mixing with the analytical blank, which would have been characterized by a more negative $\delta^{34}\text{S}$ -value than IAEA-S1. This analytical blank may result from column bleeding, as small molecules could be released during the GC purification step^[27]. However, as shown in Figure 2, there is no, or little evidence, of a mixing trend. Alternatively, differences between results of nanomole and micromole samples could reflect larger measurement errors. The σ^2 error from counting statistics (i.e. shot noise error) is described as follows^[30].

$$\sigma^2 = \frac{2 * 10^6 (1 + R^2) q_e}{^{127}\text{V} / R_f t R} \quad (9)$$

with R the variable ion current ratio at m/z : 128/127 ($R = 0.008$), 129/127 ($R = 0.045$), 131/127 ($R = 0.001$), q_e the electronic charge $1.6 * 10^{-19} \text{ C}$, ^{127}V the mass 127 signal (2 V), R_f the resistance for the m/z : 127 beam, and t the integration time (260 s measured as 10 cycles of 26 s). Here, the theoretical errors for the S-values of the micromole and nanomole samples are respectively $1\sigma_{\delta^{33}\text{S}}$: 0.004 and 0.017 ‰, $1\sigma_{\delta^{34}\text{S}}$: 0.002 and 0.007 ‰, $1\sigma_{\delta^{36}\text{S}}$: 0.034 and 0.124 ‰. Errors associated with nanomole sample analyses were higher by a factor of 10, thus they exceed the errors from the counting statistics. Increasing the integration time during the analysis of nanomole samples decreases the 1σ and could lead to a precision as good as that of the micromole samples (Figure 3). However, increasing the integration time is possible when the amount of gas introduced remains fairly large and therefore the sample intensity remains quite constant during the analysis, typically within 10% (i.e. samples > 2 micromoles analyzed in the dual-inlet mode). This is not the case for sub-molar samples because of the decreasing pressure and intensity in the microvolume device. The fact that the errors were greater than the counting statistics suggests that they are not related to the mass spectrometry measurements, but more likely to SF_6 production and purification.

The average $\delta^{34}\text{S}$ -value obtained ($-0.36 \pm 0.13 \text{ ‰}$) for the micromole samples with the standard introduction was similar to previous studies which used IAEA-S1 (Figure 4, Table 2), (-0.3 ‰ by definition)^[9, 28, 31-35]. The average $\delta^{34}\text{S}$ -value obtained on the nanomole scale ($-0.48 \pm 0.58 \text{ ‰}$) was slightly depleted in ^{34}S , however was within the error of published values

(Figure 4; Table 2). We found a similar error value for the nanomole samples as Ono *et al.*^[23] who analyzed $\delta^{34}\text{S}$ -values of low-S samples with GC/IRMS.

The $\delta^{34}\text{S}$ -values obtained using our protocol were consistent with accepted values from the literature on the micromole scale and were acceptable on the nanomole scale (Figure 4). Since IAEA-S1 and IAEA-S3 have not been certified for either $\delta^{33}\text{S}$ -values or $\delta^{36}\text{S}$ -values, we chose to discuss our values in the light of data published using the Δ notation as defined in equations 4 and 5. We previously analyzed CDT in our laboratory and found a raw $\Delta^{33}\text{S}$ -value of $-0.029 \pm 0.004 \text{ ‰}$ and a $\Delta^{36}\text{S}$ -value of $-0.129 \pm 0.087 \text{ ‰}$ ^[29]. All $\Delta^{34}\text{S}$ -values were normalized against CDT using these values.

The $\Delta^{33}\text{S}$ -value for IAEA-S1 (Figure 5) for the micromole samples was $0.113 \pm 0.009 \text{ ‰}$ (1σ), which is slightly higher than the values reported by Farquhar *et al.*^[32] ($0.078 \pm 0.006 \text{ ‰}$) but similar to those reported by Labidi *et al.*^[28] ($0.107 \pm 0.005 \text{ ‰}$), Defouilloy *et al.*^[29] ($0.117 \pm 0.006 \text{ ‰}$), Johnston *et al.*^[33] (0.095 ‰), Wu *et al.*^[35] (0.094 ‰), Shen *et al.*^[9] (0.094 ‰) and Ding *et al.*^[31] (0.1 ‰). The $\Delta^{33}\text{S}$ -value for the nanomole samples was associated with a higher standard deviation with an average value of $0.082 \pm 0.021 \text{ ‰}$ which was slightly higher than the values reported by Ono *et al.*^[23] (0.064 ‰ and 0.060 ‰ ; $n = 2$). The $\Delta^{33}\text{S}$ -value in the present study was also consistent with that reported by Hu *et al.*^[36] (0.04 ‰) with GC/IRMS.

To our knowledge, very few $\Delta^{36}\text{S}$ -values have been reported for the IAEA-S1 standard. We found an average value of $-0.693 \pm 0.115 \text{ ‰}$, showing that it was enriched in heavy isotope compared with the values found by Ono *et al.*^[34] (-0.803 ‰), Labidi *et al.*^[28] ($-0.8 \pm 0.104 \text{ ‰}$) and Ding *et al.*^[31] (-0.8 ‰), but was depleted compared to Defouilloy *et al.*^[29] (-0.357 ‰) and was similar to Shen *et al.*^[9] (-0.69 ‰). Globally, our data were consistent with the range of published values.

We also measured the S multi-isotope compositions of the IAEA-S3 international standard (Figure 6). The $\delta^{34}\text{S}$ -values obtained showed average isotope compositions of respectively $-32.491 \pm 0.035 \text{ ‰}$ (1σ) and $-32.705 \pm 0.147 \text{ ‰}$ (1σ) on the micromole scale following analysis in DI-mode and using our microvolume and of $-32.645 \pm 0.151 \text{ ‰}$ on the nanomole scale. These average values show that the measurement of $\delta^{34}\text{S}$ -values is not size-dependent. A Student's t-test also showed that there were no significant differences between the $\delta^{34}\text{S}$ -values measured on the micromole samples using either the DI-mode or the microvolume mode at a threshold of $\alpha = 0.1\%$ ($t = 3.652 < t_{(17,\alpha)} = 3.965$). IAEA-S3 results were similar for

micromole and nanomole samples introduced using the DI-mode ($t = 3.273 < t_{(7,\alpha)} = 5.408$), and were therefore more reproducible than the results obtained for IAEA-S1. Our results showed that the analyses of the smallest samples were associated with a higher level of errors (similarly to IAEA S1 measurements), related to processes/problems that are not fully understood (e.g.^[27]).

Comparison with $\delta^{34}\text{S}$ -values reported for the IAEA-S3 by previous studies shows that our results ($-32.4 \pm 0.04 \text{ ‰}$ (micromole; DI-mode), $-32.6 \pm 0.2 \text{ ‰}$ (micromole; microvolume mode) and $-32.6 \pm 0.15 \text{ ‰}$ (nanomole; DI-mode)) are within the reported range of isotopes: -33.0 to -31.4 ‰ (Figure 7, Table 2). The associated standard deviations seem to strongly depend on the instrumentation used. The standard deviations of the S-values in our study (e.g. DI-IRMS), $\pm 0.04 \text{ ‰}$ (micromole; DI-mode), $\pm 0.2 \text{ ‰}$ (micromole mode) and $\pm 0.15 \text{ ‰}$ (nanomole), were smaller than those obtained by Bailie *et al.* ($\pm 0.3 \text{ ‰}$) and Baublys *et al.* ($\pm 0.23 \text{ ‰}$) who measured the $\delta^{34}\text{S}$ -values on the SO_2 molecule by continuous flow isotope ratio mass spectrometry (CF-IRMS)^[37, 38]. CF-IRMS is not as precise as DI-IRMS as the isotope analysis performed on the SO_2 molecule requires corrections, while the analysis on SF_6 does not. The standard deviations of our $\delta^{34}\text{S}$ -values were similar to those obtained by GC/MC-ICP-MS ($\pm 0.1 \text{ ‰}$)^[17, 39] however were better than those obtained by ablation multi-collector inductively coupled plasma mass spectrometry (LA-MC-ICP-MS)^[39] ($\pm 0.6 \text{ ‰}$).

$\delta^{33}\text{S}$ -values were $-16.80 \pm 0.01 \text{ ‰}$ (2σ), $-16.89 \pm 0.08 \text{ ‰}$ (1σ), $-16.91 \pm 0.11 \text{ ‰}$ respectively for micromole-sized samples measured using the DI-mode and microvolume mode, and for nanomole samples. The corresponding calculated $\Delta^{33}\text{S}$ -values (Figure 8) were on average respectively $0.099 \pm 0.011 \text{ ‰}$ (2σ), $0.091 \pm 0.009 \text{ ‰}$ (2σ), and $0.065 \pm 0.001 \text{ ‰}$. The sample was thus enriched on the micromole scale (both by standard and microvolume introduction) compared with reports by Oduro *et al.*^[40] (0.072 ‰) and Ono *et al.*^[23] (0.063 ‰), but the values were very similar to those found by Defouilloy *et al.*^[29] ($0.099 \pm 0.007 \text{ ‰}$). However, Ono *et al.*^[23, 41] also measured significantly lower and similar $\Delta^{33}\text{S}$ -values using He-carrier GC/IRMS at -0.025 ‰ , and 0.091 ‰ for IAEA-S3 samples containing between 1 and 300 nanomoles of S. Our measurements on the nanomole scale yielded an intermediate $\Delta^{33}\text{S}$ -value of $0.065 \pm 0.011 \text{ ‰}$, which is comparable to that found by Ono *et al.*^[23].

$\delta^{36}\text{S}$ -values were $-61.49 \pm 0.16 \text{ ‰}$ (2σ) and $-61.45 \pm 0.63 \text{ ‰}$ (1σ) respectively for the analysis of micromole samples using DI-mode and the microvolume (Table 3). Corresponding $\Delta^{36}\text{S}$ -values vs. CDT gave similar results with an average of $-0.76 \pm 0.10 \text{ ‰}$ (1σ) in standard introduction and $-0.59 \pm 0.33 \text{ ‰}$ (1σ) when using the microvolume. These values were

intermediate to those obtained by Ono et al.^[23, 41] (-0.38 ‰, -0.31 ‰, 0.8 ‰, 0.1 ‰), Defouilloy et al.^[29] (-0.372 ± 0.26 ‰) and Oduro et al.^[40] (-1.31 ± 0.13 ‰). Thus our results for IAEA-S3 lie within the range of previously published values.

Conclusions

This study demonstrate the feasibility of analyzing S multi-isotope compositions using DI-IRMS on the nanomole scale, i.e. close to the theoretical limits to keep the viscous flow in the capillaries.

Slight differences in the results of nanomole and micromole sized samples for IAEA-S1 and S3 might highlight an analytical blank, however the results of our study remain globally within the range of published values. The analysis of micromole and nanomole samples yielded standard deviations which were comparable to those obtained by GC/IRMS. We obtained similar errors to GC/MC-ICP-MS, and significantly less errors than with CF-IRMS and LA-MC-ICP-MS.

Acknowledgement

This study was supported by the Fond France Canada pour la Recherche (Grant 12/51). We thank both anonymous reviewers for their constructive comments and Johanna Robertson for prevising the english. We are grateful for the FOFAMIFS and Dear_Sir ANR grants we received. IPGP contribution number 3702.

References

- [1] A.-L. Norman, K. Anlauf, K. Hayden, B. Thompson, J. R. Brook, S.-M. Li, J. Bottenheim. Aerosol sulphate and its oxidation on the Pacific NW coast: S and O isotopes in PM_{2.5}. *Atmos. Environ.* **2006**, *40*, 2676.
- [2] J. A. Calhoun, T. S. Bates, R. J. Charlson. Sulfur isotope measurements of submicrometer sulfate aerosol particles over the Pacific Ocean. *Geophys. Res. Lett.* **1991**, *18*, 1877.
- [3] L. Newman, J. Forrest. in *Stable isotopes: Natural and Anthropogenic sulphur in the environment*, Vol. 43 (Eds.: H. R. Krouse, V. A. Grinenko), John Wiley and Sons, **1991**, pp. 133.
- [4] M. Wadleigh, H. Schwarcz, J. Kramer. Isotopic evidence for the origin of sulphate in coastal rain. *Tellus B* **1996**, *48*, 44.
- [5] A. L. Norman, W. Belzer, L. Barrie. Insights into the biogenic contribution to total sulphate in aerosol and precipitation in the Fraser Valley afforded by isotopes of sulphur and oxygen. *J. Geophys. Res.: Atmos.* **2004**, *109*.
- [6] J. Farquhar, B. A. Wing. Multiple sulfur isotopes and the evolution of the atmosphere. *Earth. Planet. Sci. Lett.* **2003**, *213*, 1.
- [7] J. Bigeleisen, M. G. Mayer. Calculation of equilibrium constants for isotopic exchange reactions. *J. Chem. Phys.* **1947**, *15*, 261.
- [8] I. Halevy. Production, preservation, and biological processing of mass-independent sulfur isotope fractionation in the Archean surface environment. *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* **2013**, *110*, 17644.
- [9] Y. Shen, J. Farquhar, A. Masterson, A. J. Kaufman, R. Buick. Evaluating the role of microbial sulfate reduction in the early Archean using quadruple isotope systematics. *Earth. Planet. Sci. Lett.* **2009**, *279*, 383.
- [10] J. Labidi, P. Cartigny, C. Hamelin, M. Moreira, L. Dosso. Sulfur isotope budget (³²S, ³³S, ³⁴S and ³⁶S) in Pacific–Antarctic ridge basalts: A record of mantle source heterogeneity and hydrothermal sulfide assimilation. *Geochim. Cosmochim. Acta* **2014**, *133*, 47.
- [11] H. Strauss. The isotopic composition of sedimentary sulfur through time. *Palaeogeogr., Palaeoclimatol., Palaeoecol.* **1997**, *132*, 97.
- [12] X. Gao, M. H. Thiemens. Variations of the isotopic composition of sulfur in enstatite and ordinary chondrites. *Geochim. Cosmochim. Acta* **1993**, *57*, 3171.
- [13] J. Farquhar, S.-T. Kim, A. Masterson. Implications from sulfur isotopes of the Nakhla meteorite for the origin of sulfate on Mars. *Earth. Planet. Sci. Lett.* **2007**, *264*, 1.
- [14] D. L. Roerdink, P. R. Mason, J. Farquhar, T. Reimer. Multiple sulfur isotopes in Paleoproterozoic barites identify an important role for microbial sulfate reduction in the early marine environment. *Earth. Planet. Sci. Lett.* **2012**, *331*, 177.
- [15] C. Li, E. M. Ripley, A. J. Naldrett. Compositional variations of olivine and sulfur isotopes in the Noril'sk and Talnakh intrusions, Siberia: implications for ore-forming processes in dynamic magma conduits. *Econ. Geol.* **2003**, *98*, 69.
- [16] B. Winterholler, P. Hoppe, S. Foley, M. O. Andreae. Sulfur isotope ratio measurements of individual sulfate particles by NanoSIMS. *Int. J. Mass spectrom.* **2008**, *272*, 63.
- [17] A. Amrani, A. L. Sessions, J. F. Adkins. Compound-specific $\delta^{34}\text{S}$ analysis of volatile organics by coupled GC/multicollector-ICPMS. *Anal. Chem.* **2009**, *81*, 9027.
- [18] E. Harris, B. Sinha, P. Hoppe, J. Crowley, S. Ono, S. Foley. Sulfur isotope fractionation during oxidation of sulfur dioxide: gas-phase oxidation by OH radicals and aqueous oxidation by H₂O₂, O₃ and iron catalysis. *Atmos. Chem. Phys.* **2012**, *12*, 407.
- [19] E. Harris, B. Sinha, D. van Pinxteren, A. Tilgner, K. W. Fomba, J. Schneider, A. Roth, T. Gnauk, B. Fahlbusch, S. Mertes. Enhanced role of transition metal ion catalysis during in-cloud oxidation of SO₂. *Science* **2013**, *340*, 727.

- [20] E. Harris, B. r. Sinha, P. Hoppe, S. Ono. High-precision measurements of ^{33}S and ^{34}S fractionation during SO_2 oxidation reveal causes of seasonality in SO_2 and sulfate isotopic composition. *Environmental science & technology* **2013**, 47, 12174.
- [21] N. Patris, S. Cliff, P. Quinn, M. Kasem, M. Thiemens. Isotopic analysis of aerosol sulfate and nitrate during ITCT-2k2: Determination of different formation pathways as a function of particle size. *J. Geophys. Res.: Atmos.* **2007**, 112.
- [22] M. J. Whitehouse. Multiple sulfur isotope determination by SIMS: Evaluation of reference sulfides for $\Delta^{33}\text{S}$ with observations and a case study on the determination of $\Delta^{36}\text{S}$. *Geostand. Geoanal. Res.* **2013**, 37, 19.
- [23] S. Ono, B. Wing, D. Rumble, J. Farquhar. High precision analysis of all four stable isotopes of sulfur (^{32}S , ^{33}S , ^{34}S and ^{36}S) at nanomole levels using a laser fluorination isotope-ratio-monitoring gas chromatography - mass spectrometry. *Chem. Geol.* **2006**, 225, 30.
- [24] D. Koch. SF_6 properties, and use in MV and HV switchgear. *Technická publikace* **2003**, 188, 3.
- [25] S. Jiang, J. Bacsá, X. Wu, J. T. Jones, R. Dawson, A. Trewin, D. J. Adams, A. I. Cooper. Selective gas sorption in a [2+ 3]'propeller' cage crystal. *Chem. Commun.* **2011**, 47, 8919.
- [26] IAEA.
https://nucleus.iaea.org/rpst/referenceproducts/ReferenceMaterials/Stable_Isotopes/Index.htm.
- [27] Y. Ueno, S. Aoyama, Y. Endo, F. Matsu'ura, J. Foriel. Rapid quadruple sulfur isotope analysis at the sub-micromole level by a flash heating with CoF_3 . *Chem. Geol.* **2015**, 419, 29.
- [28] J. Labidi, P. Cartigny, J. Birck, N. Assayag, J. Bourrand. Determination of multiple sulfur isotopes in glasses: A reappraisal of the MORB $\delta^{34}\text{S}$. *Chem. Geol.* **2012**, 334, 189.
- [29] C. Defouilloy, P. Cartigny, N. Assayag, F. Moynier, J.-A. Barrat. High-precision sulfur isotope composition of enstatite meteorites and implications of the formation and evolution of their parent bodies. *Geochim. Cosmochim. Acta* **2016**, 172, 393.
- [30] D. A. Merritt, J. Hayes. Factors controlling precision and accuracy in isotope-ratio-monitoring mass spectrometry. *Anal. Chem.* **1994**, 66, 2336.
- [31] T. Ding, S. Valkiers, H. Kipphardt, P. De Bievre, P. Taylor, R. Gonfiantini, R. Krouse. Calibrated sulfur isotope abundance ratios of three IAEA sulfur isotope reference materials and V-CDT with a reassessment of the atomic weight of sulfur. *Geochim. Cosmochim. Acta* **2001**, 65, 2433.
- [32] J. Farquhar, B. Wing. Sulfur multiple isotopes of the Moon: ^{33}S and ^{36}S abundances relative to Canon Diablo Troilite. *36th Annual Lunar and Planetary Science Conference* **2005**, 36, 2380.
- [33] D. T. Johnston, J. Farquhar, K. S. Habicht, D. E. Canfield. Sulphur isotopes and the search for life: strategies for identifying sulphur metabolisms in the rock record and beyond. *Geobiology* **2008**, 6, 425.
- [34] S. Ono, W. C. Shanks, O. J. Rouxel, D. Rumble. S-33 constraints on the seawater sulfate contribution in modern seafloor hydrothermal vent sulfides. *Geochim. Cosmochim. Acta* **2007**, 71, 1170.
- [35] N. Wu, J. Farquhar, H. Strauss, S.-T. Kim, D. E. Canfield. Evaluating the S-isotope fractionation associated with Phanerozoic pyrite burial. *Geochim. Cosmochim. Acta* **2010**, 74, 2053.
- [36] G. Hu, D. Rumble, P.-I. Wang. An ultraviolet laser microprobe for the in situ analysis of multisulfur isotopes and its use in measuring Archean sulfur isotope mass-independent anomalies. *Geochim. Cosmochim. Acta* **2003**, 67, 3101.
- [37] R. Bailie, J. Gutzmer, H. Strauss, E. Stüeken, C. McClung. Sulfur isotope characteristics of metamorphosed Zn-Cu volcanogenic massive sulfides in the Areachap Group, Northern Cape Province, South Africa. *Miner. Deposita* **2010**, 45, 481.
- [38] K. A. Baublys, S. D. Golding, E. Young, B. S. Kamber. Simultaneous determination of $\delta^{33}\text{SV-CDT}$ and $\delta^{34}\text{SV-CDT}$ using masses 48, 49 and 50 on a continuous flow isotope ratio mass spectrometer. *Rapid Commun. Mass Spectrom.* **2004**, 18, 2765.

- [39] P. R. Mason, J. Košler, J. C. de Hoog, P. J. Sylvester, S. Meffan-Main. In situ determination of sulfur isotopes in sulfur-rich materials by laser ablation multiple-collector inductively coupled plasma mass spectrometry (LA-MC-ICP-MS). *J. Anal. At. Spectrom.* **2006**, *21*, 177.
- [40] H. Oduro, A. Kamyshny Jr, W. Guo, J. Farquhar. Multiple sulfur isotope analysis of volatile organic sulfur compounds and their sulfonium precursors in coastal marine environments. *Mar. Chem.* **2011**, *124*, 78.
- [41] S. Ono, B. Wing, D. Johnston, J. Farquhar, D. Rumble. Mass-dependent fractionation of quadruple stable sulfur isotope system as a new tracer of sulfur biogeochemical cycles. *Geochim. Cosmochim. Acta* **2006**, *70*, 2238.

Tables

Table 1: Sulfur multi-isotope compositions for the IAEA-S1 standard. The errors are respectively 0.010‰, 0.005‰ and 0.2‰ for the $\delta^{33}\text{S}$ -values, $\delta^{34}\text{S}$ -values and $\delta^{36}\text{S}$ -values. The errors for the $\Delta^{33}\text{S}$ -value and $\Delta^{36}\text{S}$ -value are respectively 0.005‰ and 0.010‰.

Table 2: Sulfur multi isotope compositions reported for IAEA-S1 and IAEA-S3 international standards.

Table 3: Sulfur multi-isotope compositions for the IAEA-S3 standard. The errors are respectively 0.010‰, 0.005‰ and 0.2‰ for the $\delta^{33}\text{S}$, $\delta^{34}\text{S}$ and $\delta^{36}\text{S}$ -values. The errors for the $\Delta^{33}\text{S}$ -value and $\Delta^{36}\text{S}$ -value are 0.005‰ and 0.010‰.

	IAEA-S1 standard					
	Quantity (μ mole)	$\delta^{33}\text{S}$ -values vs CDT (‰)	$\delta^{34}\text{S}$ -values vs CDT (‰)	$\delta^{36}\text{S}$ -values vs CDT (‰)	$\Delta^{33}\text{S}$ -values vs CDT (‰)	$\Delta^{36}\text{S}$ -values vs CDT (‰)
Micromole DI-mode (n = 16)	10.798	-0.105	-0.381	-1.535	0.120	-0.685
	10.681	-0.073	-0.315	-1.491	0.118	-0.766
	8.202	-0.094	-0.340	-1.470	0.110	-0.700
	6.931	0.087	0.039	-0.687	0.096	-0.631
	7.770	-0.194	-0.540	-1.986	0.113	-0.837
	7.565	-0.096	-0.348	-1.343	0.112	-0.556
	7.613	-0.146	-0.448	-1.752	0.114	-0.775
	6.835	-0.076	-0.315	-1.158	0.115	-0.433
	6.734	-0.210	-0.572	-1.929	0.114	-0.718
	6.185	-0.115	-0.377	-1.642	0.108	-0.800
	5.944	-0.101	-0.347	-1.534	0.106	-0.750
	5.149	-0.114	-0.414	-1.485	0.129	-0.574
	4.403	-0.060	-0.282	-1.409	0.114	-0.748
	4.012	-0.095	-0.339	-1.390	0.108	-0.621
	2.927	-0.085	-0.346	-1.521	0.122	-0.738
	2.613	-0.108	-0.373	-1.582	0.123	-0.748
Average (standard deviation)		-0.099 ± 0.062	-0.356 ± 0.127	-1.498 ± 0.294	0.113 ± 0.009	-0.693 ± 0.016
Nanomole DI-mode (n = 2)	0.034	-0.387	-0.896	nd	0.104	nd
	0.019	-0.004	-0.070	nd	0.061	nd
Average (standard deviation)		-0.195 ± 0.270	-0.483 ± 0.583	nd	0.082 ± 0.030	nd

Table 1

	$\delta^{34}\text{S}$ -values vs CDT (‰)	1 σ	$\Delta^{33}\text{S}$ -values vs CDT (‰)	1 σ	$\Delta^{36}\text{S}$ -values vs CDT (‰)	1 σ
IAEA-S1						
Gao & Thiemens ^[12]	-0.3	0.10	0.115	0.03	-0.49	
Ding <i>et al.</i> ^[31]	-0.3	0.20	0.1		-0.8	
Hu <i>et al.</i> ^[36]	-0.3	0.20	0.04			
Farquhar & Wing ^[32]	-0.3		0.078	0.006	-0.61	0.08
Defouilloy <i>et al.</i> ^[29]	-0.3	0.16	0.117	0.006	-0.35	0.27
Ono <i>et al.</i> ^[41]	-0.35	0.11	0.107	0.003	-0.91	0.08
Ono <i>et al.</i> ^[34]	-0.3		0.06	0.003	-0.86	0.1
Johnston <i>et al.</i> ^[33]	-0.3	0.14	0.095		-0.69	
Shen <i>et al.</i> ^[9]	-0.3	0.20	0.094		-0.69	
Wu <i>et al.</i> ^[35]	-0.3		0.094		-0.69	
Labidi <i>et al.</i> ^[28]	-0.3	0.04	0.107	0.05	-0.8	0.104
This study Micromole, DI-mode	-0.36	0.13	0.113	0.009	-0.693	0.115
This study Nanomole, DI-mode	-0.48	0.58	0.082	0.053		
IAEA-S3						
Bailie <i>et al.</i> ^[37]	-31.4	0.30				
Baublys <i>et al.</i> ^[38]	-32.6	0.23	0.260	0.12		
Mason <i>et al.</i> ^[39]	-32.1	0.60	0.162			
Oduro <i>et al.</i> ^[40]	-32.6	0.15	0.072	0.012	-1.31	0.13
Amrani <i>et al.</i> ^[17]	-32.5	0.10				
Hu <i>et al.</i> ^[36]	-32.1	0.20	-0.050			
Ono <i>et al.</i> ^[41]	-32.4	0.47	0.091		-1.29	
Defouilloy <i>et al.</i> ^[29]	-32.5	0.08	0.099	0.007	-0.37	0.26
Ono <i>et al.</i> ^[23]	-33.0		0.063		0.8	
Ono <i>et al.</i> ^[23]	-32.6		-0.025		0.1	
This study Micromole, DI-mode	-32.4	0.04	0.099	0.011	-0.762	0.101
This study Micromole, microvolume	-32.6	0.14	0.091	0.009	-0.596	0.325
This study Nanomole, DI-mode	-32.6	0.15	0.065	0.001		

Table 2

IAEA-S3 standard						
	Quantity (μ mole)	$\delta^{33}\text{S}$ -values vs CDT (‰)	$\delta^{34}\text{S}$ -values vs CDT (‰)	$\delta^{36}\text{S}$ -values vs CDT (‰)	$\Delta^{33}\text{S}$ -values vs CDT (‰)	$\Delta^{36}\text{S}$ -values vs CDT (‰)
Micromole DI-mode (n=9)	6.661	-16.780	-32.450	-61.201	0.094	-0.628
	5.742	-16.790	-32.485	-61.326	0.103	-0.688
	5.425	-16.804	-32.513	-61.591	0.103	-0.903
	4.895	-16.801	-32.507	-61.353	0.103	-0.676
	4.657	-16.791	-32.420	-61.266	0.068	-0.748
	3.770	-16.787	-32.471	-61.334	0.098	-0.722
	3.383	-16.796	-32.511	-61.454	0.110	-0.770
	3.109	-16.819	-32.530	-61.475	0.097	-0.755
	2.589	-16.802	-32.530	-61.684	0.114	-0.964
	Average	-16.797 ± 0.011	-32.491 ± 0.035	-61.409 ± 0.156	0.099 ± 0.011	-0.762 ± 0.101
Micromole Microvolume (n=10)	1.484	-16.902	-32.675	-61.401	0.090	-0.415
	1.407	-16.854	-32.569	-61.992	0.083	-1.202
	1.383	-16.891	-32.667	-61.212	0.097	-0.240
	1.214	-16.911	-32.708	-62.032	0.098	-0.986
	0.980	-16.910	-32.740	-61.579	0.116	-0.473
	0.931	-16.959	-32.790	-62.019	0.094	-0.822
	0.790	-17.043	-32.939	-61.969	0.087	-0.500
	0.754	-16.749	-32.369	-61.152	0.084	-0.727
	0.734	-16.852	-32.584	-61.117	0.093	-0.299
	0.685	-16.887	-32.647	-61.226	0.091	-0.291
Nanomole DI-mode (n = 2)	Average (<i>standard deviation</i>)	-16.896 ± 0.075	-32.669 ± 0.142	-61.445 ± 0.395	0.091 ± 0.009	-0.596 ± 0.325
	0.038	-16.831	-32.494	<i>nd</i>	0.066	<i>nd</i>
	0.028	-16.993	-32.796	<i>nd</i>	0.063	<i>nd</i>
Average (<i>standard deviation</i>)		-16.912 ± 0.114	-32.645 ± 0.151	<i>nd</i>	0.065 ± 0.001	<i>nd</i>

Table 3

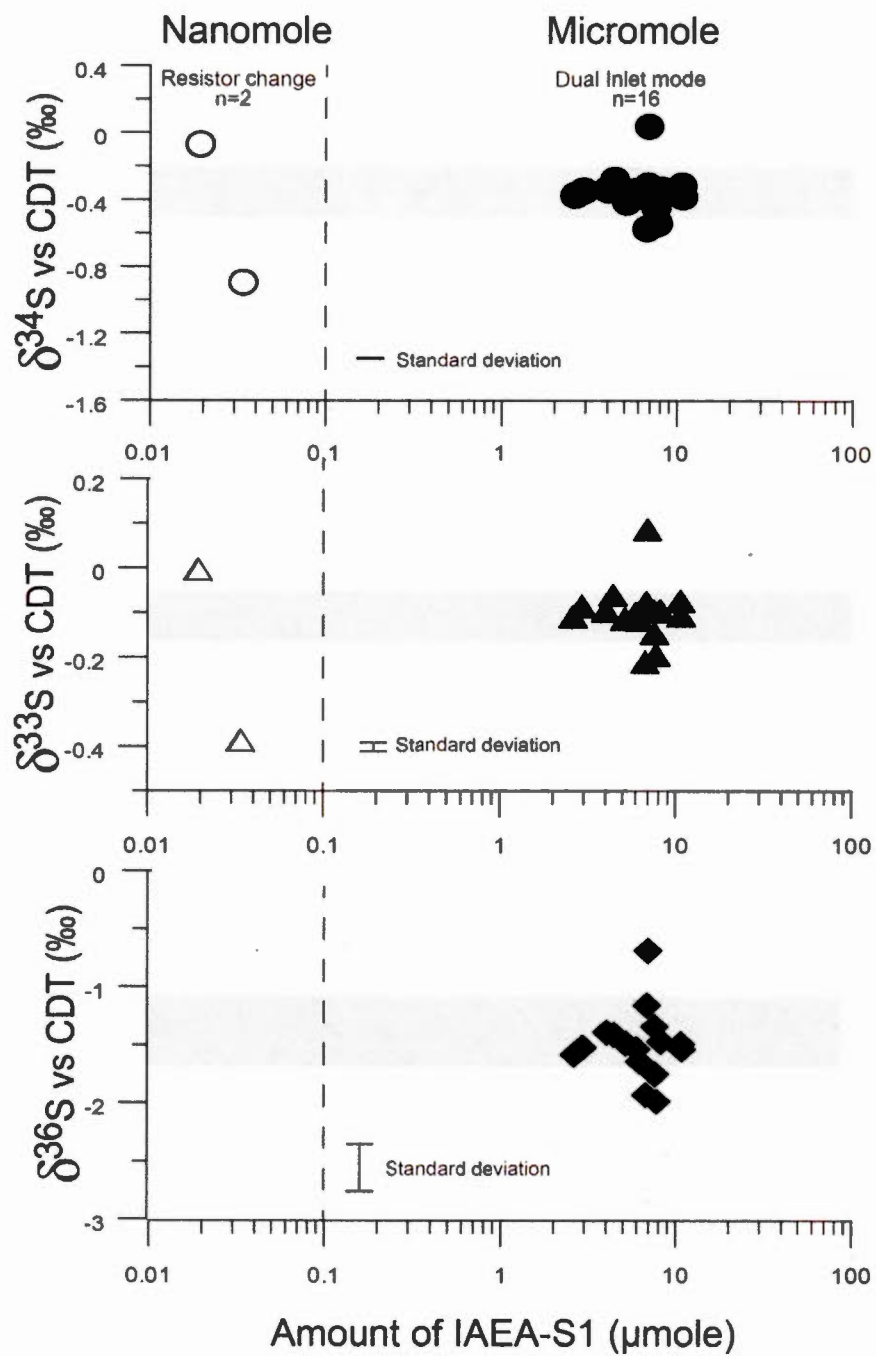


Figure 1: Reproducibility of the S multi-isotope compositions of the IAEA-S1 international standards at nanomole and micromole levels using the DI-mode.

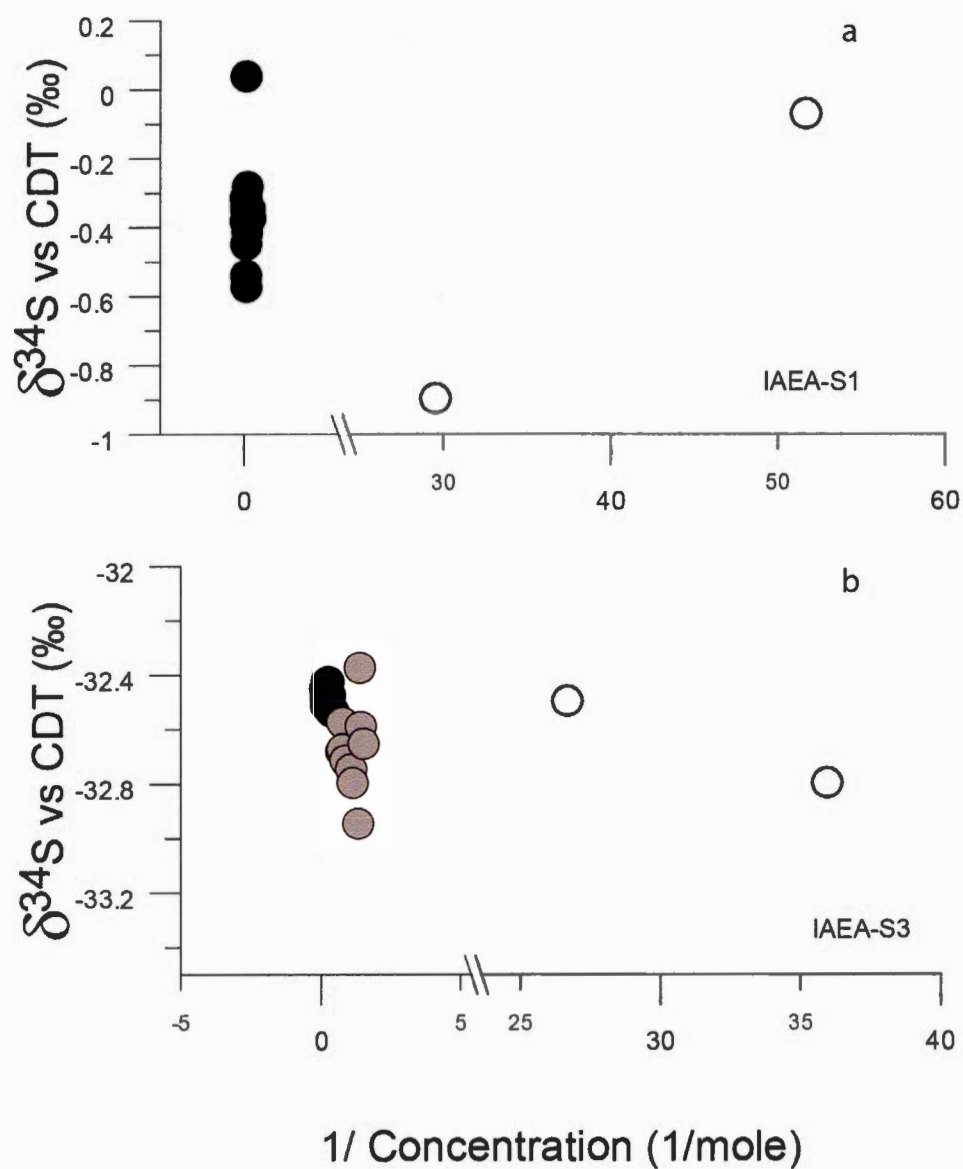


Figure 2: Variation of $\delta^{34}\text{S}$ -values against the 1/concentration for both IAEA-S1 (a) and IAEA-S3 (b). As mixing would be represented by straight lines, variability between our micromole and nanomole data are related to SF_6 production and purification .

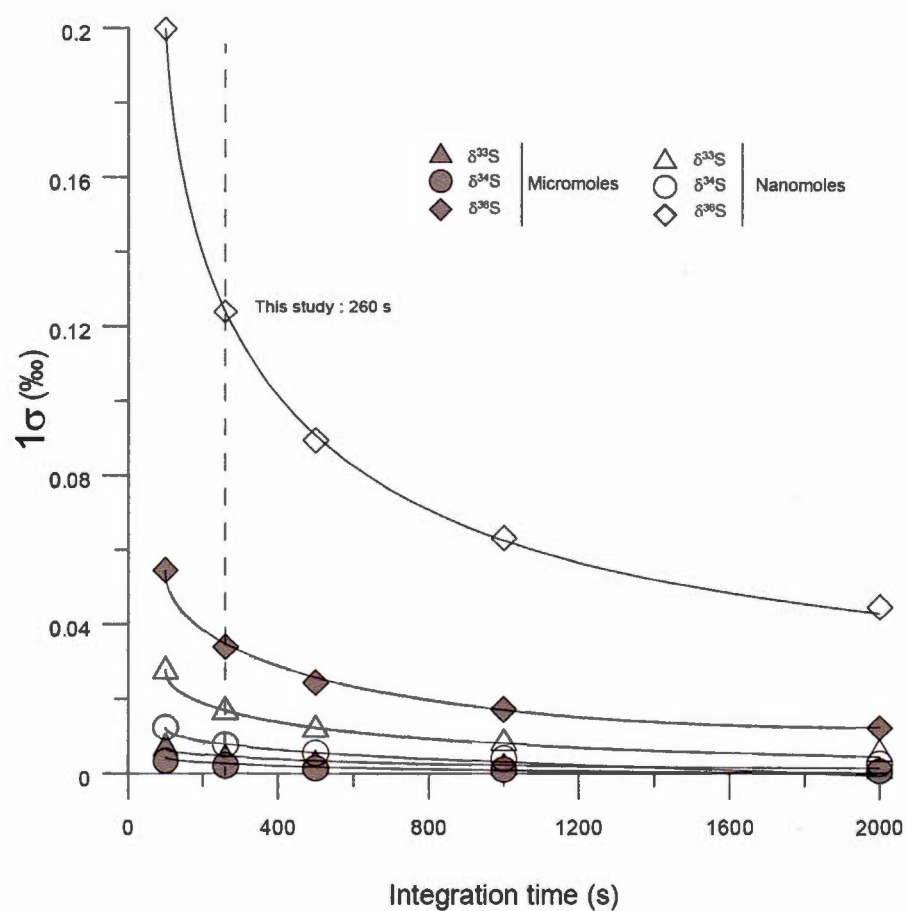
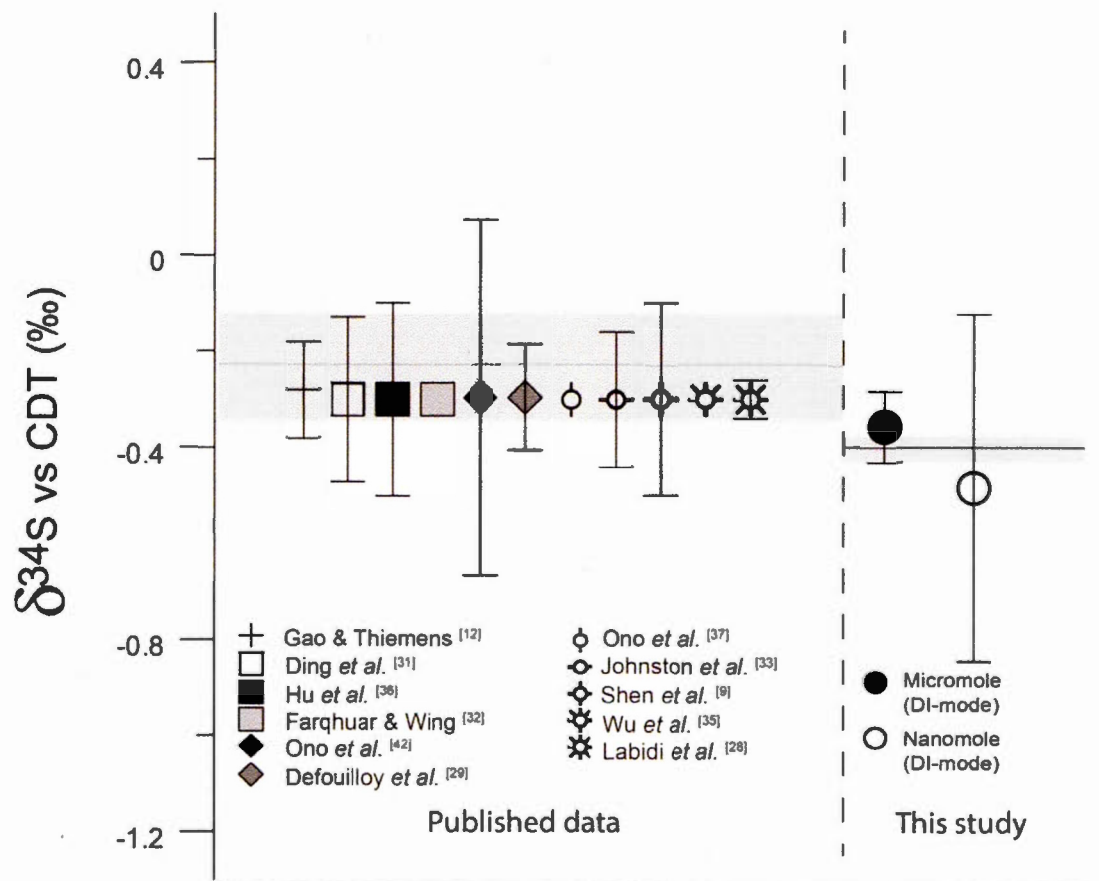


Figure 3: Shot noise limit to the precision of a measurement of the $^{33}\text{S}/^{32}\text{S}$, $^{34}\text{S}/^{32}\text{S}$, $^{36}\text{S}/^{32}\text{S}$ as a function of the integration time in seconds calculated according to the methods by Merritt and Hayes^[30]. The dashed lines represent our analytical settings.



Data for IAEA-S1

Figure 4: Comparison of the $\delta^{34}\text{S}$ -values reported here and by previous studies for the IAEA-S1 standard.

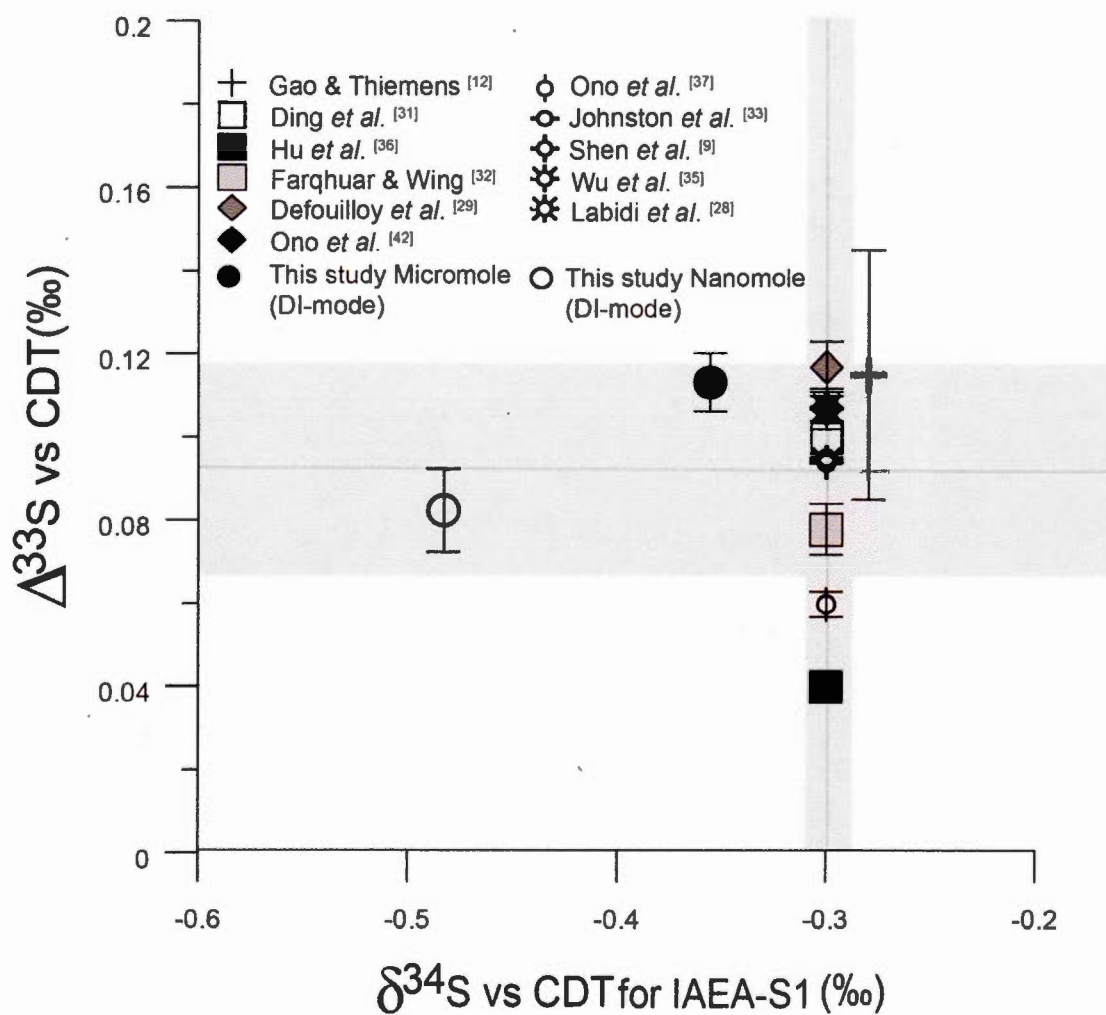


Figure 5: $\Delta^{33}\text{S}$ -values and $\delta^{34}\text{S}$ -values measured here and from the literature for the IAEA-S1 international standard. Some literature $\Delta^{33}\text{S}$ -values were calculated.

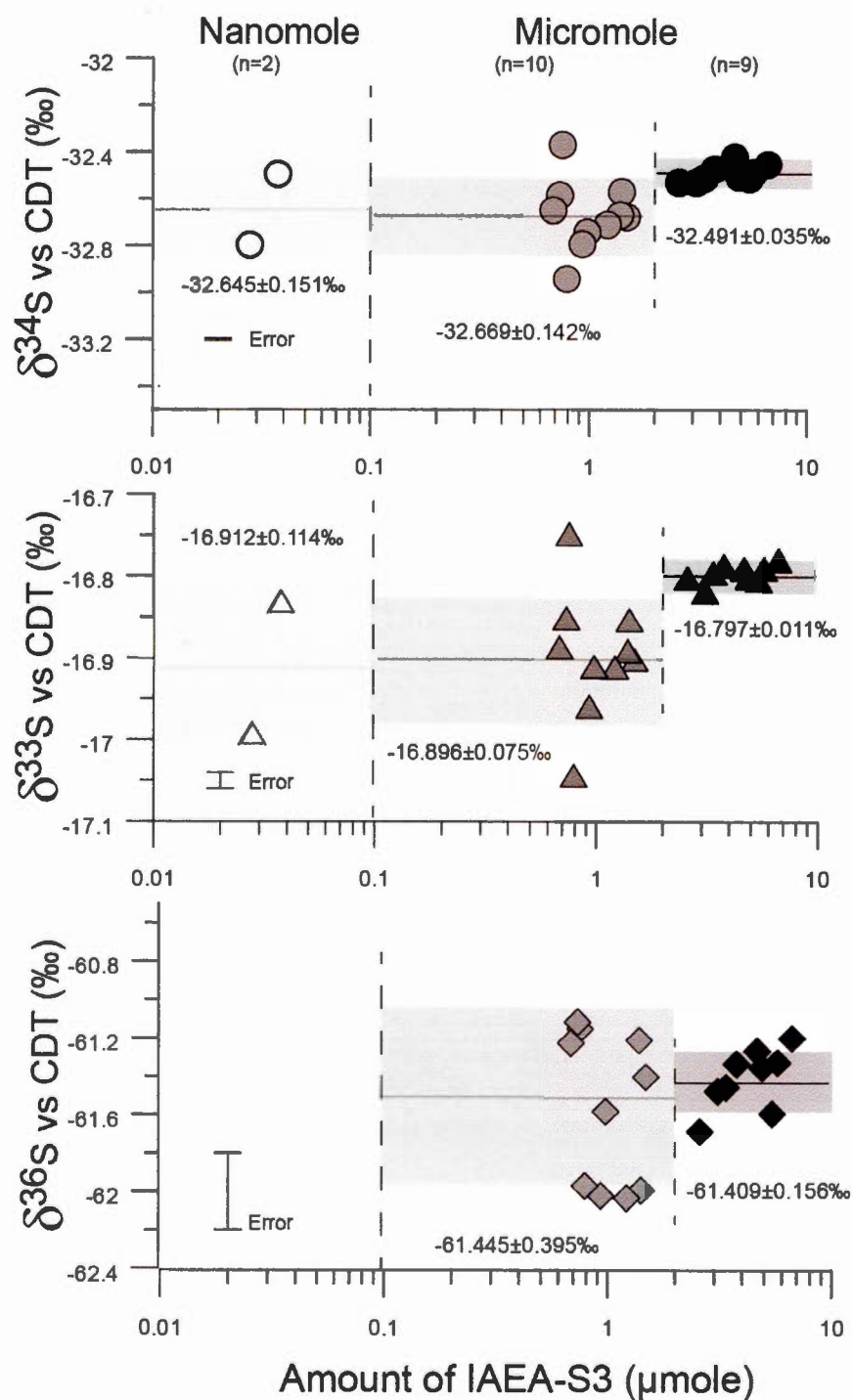


Figure 6: Reproducibility of the S multi-isotope compositions of the IAEA-S3 international standards at nanomole and micromole levels using either the DI-mode or the microvolume mode.

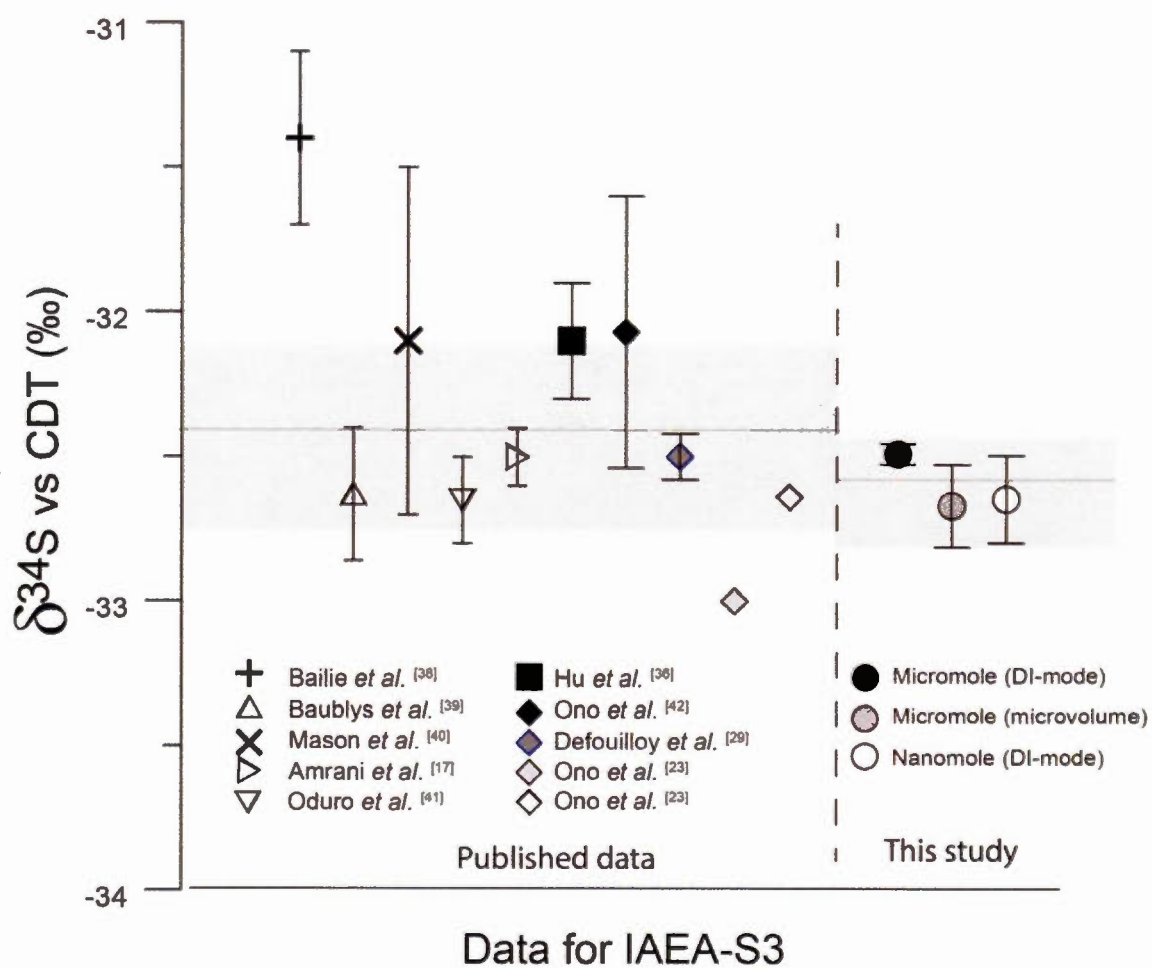


Figure 7: Comparison of the $\delta^{34}\text{S}$ -values reported here and by previous studies for the IAEA-S3 standard. Data from Ono *et al.* [23] represent single analysis.

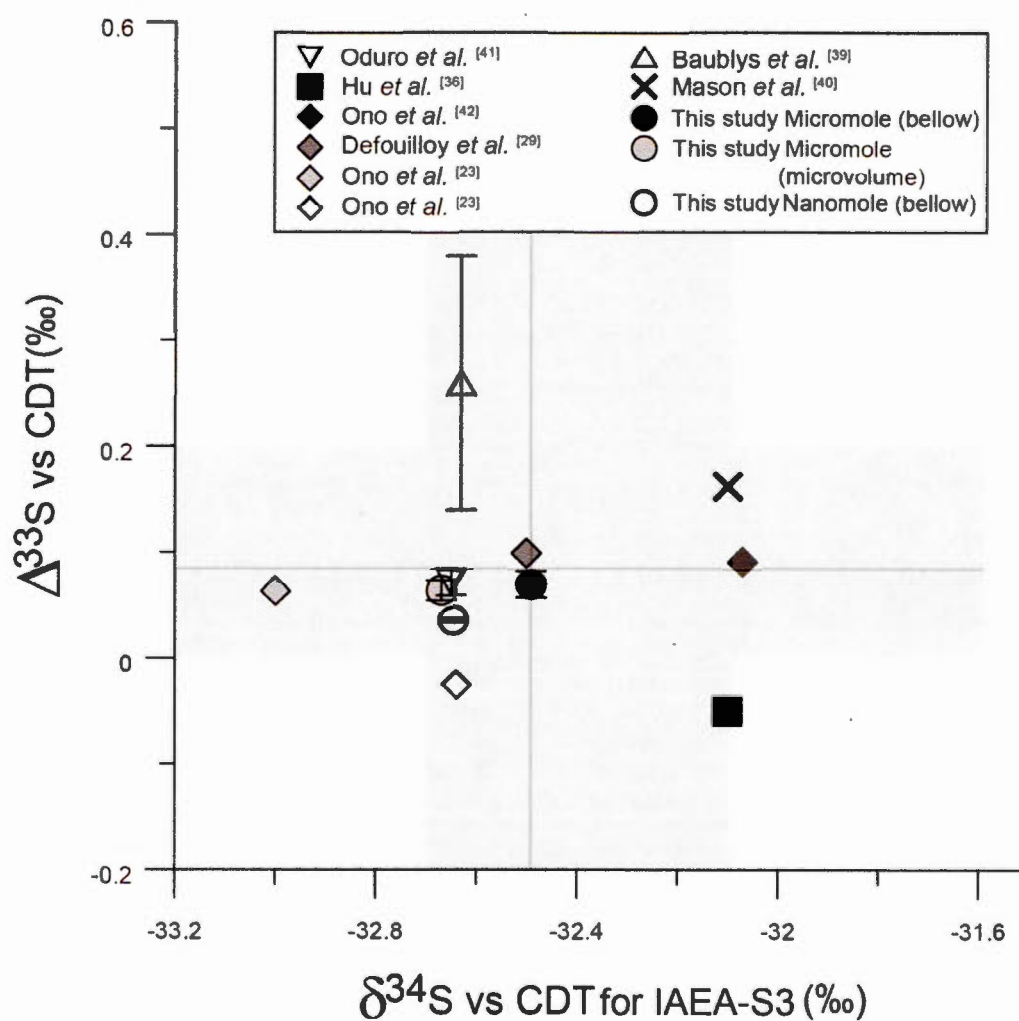


Figure 8: $\Delta^{33}\text{S}$ -values and $\delta^{34}\text{S}$ -values measured here and from the literature for IAEA-S3 standard. Some literature $\Delta^{33}\text{S}$ -values were calculated.

II.1.6 Reproductibilité de l'extraction chimique

Du fait que le soufre est majoritairement sous forme de sulfates dans les aérosols atmosphériques, nous nous sommes concentrés sur la méthode de réduction des sulfates. Dans cette sous-section, nous décrivons l'ensemble des tests effectués et justifions pourquoi la solution acide utilisée afin de réduire les sulfates est celle de Pepkowitz et non de Thode.

Afin de contraindre l'erreur externe associée à nos mesures, plusieurs protocoles ont d'abord été appliqués sur un standard interne. Les tests réalisés à partir de la solution de [Thode et al., 1961](appelé Protocole normal dans les Figure II.3 et Figure II.4) montrent que, pour des quantités décroissantes jusqu'au 0.6 μmole , les valeurs de $\delta^{34}\text{S}$ *vs* CDT sont de plus en plus éparses avec une valeur moyenne de $5.1 \pm 1.6 \text{ ‰}$

Cette variation a suggéré que la réaction d'extraction n'était pas complète, bien que les résultats ne peuvent être expliqués par une distillation de Rayleigh ou cinétique (Annexe). En effet, dans les deux cas, le produit cumulé formé d'abord caractérisé par des $\delta^{34}\text{S}$ plus négatifs tend au cours de la réaction vers le $\delta^{34}\text{S}$ initial du réactif. Nous supposons que cette différence de valeur est liée à une réaction incomplète en surface du standard interne. Une hypothèse serait que si celui-ci avait été broyé finement, il aurait pu s'agglomérer par électrocharge.

Plusieurs protocoles ont alors été testés afin de s'approcher de la valeur de $\delta^{34}\text{S}$ attendue pour le standard interne en quantités de l'ordre de la micromole (Tableau II.2). Au cours des analyses chimiques, le pH a été mesuré dans le piège à eau en fin d'expérience. Pour les échantillons de quantités supérieures à 10 μmoles (Figure II.4), le pH en fin de réaction était systématiquement acide (≈ 1). En revanche, pour certains échantillons dont la valeur de $\delta^{34}\text{S}$ était anormale, le pH

n'était pas acide mais neutre (≈ 7). Il a été dès lors supposé que le changement de pH dans le piège à eau était un indicateur complémentaire de l'avancement de la réaction, tout comme l'est la variation de couleur de la solution de AgNO_3 . Le Méthylorange ou hélianthine est un sel utilisé comme indicateur coloré dont le changement de couleur s'effectue à $\text{pH} \approx 3$ passant d'une couleur jaune à rouge. Les expériences ont cependant montré que peu de temps après le début de réaction (≈ 30 min), certains pièges à eau ont vu leur pH modifié. Le pH n'est ainsi pas un bon indicateur de l'avancement de la réaction. En effet, l'acidité du piège à eau est fonction de la quantité de HCl non recondensé dans le réfrigérant. L'efficacité de la recondensation à travers le réfrigérant est probablement liée au flux de N_2 et de la température du réfrigérant.

Un protocole a été testé pour des quantités décroissantes jusqu'à 2 μmoles où la solution d' AgNO_3 a été remplacée par une solution d'acétate de zinc. Cette solution, dont la concentration est reportée dans le Tableau 1, présente un avantage puisque seul l' H_2S réagit afin de former un composé blanc, le sulfure de zinc ZnS . En fin de réaction, les étapes de rinçage avec de l'eau sont conservées et le sulfure de zinc est converti en Ag_2S par introduction d'une solution d' AgNO_3 (0.3 M). La valeur moyenne de $\delta^{34}\text{S}$ ($7.0 \pm 0.5 \text{ ‰}$) obtenue par cette méthode est dans la gamme de variation du standard. Cependant pour une quantité modérée de soufre, la taille des grains de ZnS formés est petite, formant ainsi de petits précipités d' Ag_2S . La récupération de la poudre d' Ag_2S a ainsi été laborieuse nécessitant de gratter le tube afin d'extraire la faible quantité qui a précipité sur les parois. La perte en Ag_2S est alors importante par cette méthode d'autant plus si les quantités sont encore plus faibles (0.3 μmole). Par la suite cette méthode ne sera pas utilisée.

L'étude de Core [2004b] a suggéré, face à la précipitation d' AgI et AgCl , de rajouter du NH_4OH en début de réaction dans la solution d' AgNO_3 . Les résultats

TABLE II.2 – Résultats isotopiques en suivant différents protocoles de chimie sur des standards internationaux et internes de BaSO₄. Les erreurs en $\delta^{34}\text{S}$ sont de 0.005 ‰.

International Standard			Intern Standard (suite)		
Protocol	Micromoles	$\delta^{34}\text{S}$	Protocol	Micromoles	$\delta^{34}\text{S}$
Usual	16.976	20.563	Methyl Orange	1.210	4.188
	16.008	20.220		1.190	7.261
	15.766	20.879		0.923	4.548
	15.806	20.948		1.476	5.131
	16.048	20.646		0.685	5.687
	16.008	20.365		15.685	6.683
	14.153	21.675		16.536	6.825
	14.718	20.925		12.040	6.284
	14.355	21.098		12.133	6.357
New Thode	0.500	17.910	Zinc Acetate	3.149	7.055
	0.577	18.748		3.290	7.164
	1.133	9.829		2.560	6.548
	1.411	21.624		2.460	7.126
	0.629	22.246		2.278	6.728
	0.484	22.858		3.649	6.779
	0.379	25.045		2.194	6.715
	0.573	21.630		1.718	8.068
	0.379	21.754		3.000	6.284
Pepkowitz	0.605	22.749	AgNO ₃ + NH ₄ OH	2.250	9.817
	0.496	20.235		3.185	7.785
	0.585	23.319		3.020	12.185
	0.488	19.397		2.065	5.790
	0.560	18.679	Low Bubble	1.871	3.290
	0.794	20.604		2.125	4.193
	0.742	20.506		2.008	4.158
	0.508	19.309		2.355	6.370
	0.532	19.104		1.589	5.247
	0.601	19.750		1.815	5.763
International Standard			New Thode	0.681	6.491
Usual	15.726	6.178		0.770	5.328
	11.935	5.023		0.899	6.955
	11.839	5.642	Closed System	1.181	5.311
	8.468	6.519		1.286	4.653
	7.661	6.194		0.710	4.323
	3.940	6.680	Pepkowitz	0.569	1.310
	3.935	5.570		0.806	6.128
	0.690	2.277		0.847	5.660
	1.605	5.578		0.726	6.275
	0.891	8.768		1.129	6.394

obtenus présentent de la même manière que pour le protocole avec l'acétate de zinc, une valeur isotopique moyenne élevée en $\delta^{34}\text{S}$ de 8.3 ± 2.6 ‰. Les résultats isotopiques associés à ce protocole ne permettent pas d'obtenir des résultats isotopiques acceptables suggérant que AgI et AgCl ne sont pas impliqués. Cette méthode n'est à nouveau pas fiable et ne sera donc pas retenue.

De par la verrerie utilisée, une légère variante dans le protocole a été testée suite à une discussion avec H. Oduro (Comm. Personnelle). Celle-ci consiste à diminuer le flux d'hélium à 1 bulle formée/5s afin que le réfrigérant ait le temps de condenser toutes les molécules libérées lors de l'attaque acide. Bien que le temps de réaction ait été conservé, les valeurs isotopiques obtenues à partir de cette variante dans le protocole restent éparses et présentent des $\delta^{34}\text{S}$ plus négatifs de 4.8 ± 1.1 ‰. Si ce détail est crucial dans le laboratoire de H. Oduro, nous montrons que pour de petits échantillons, cette technique ne nous convient pas.

Une autre méthode a été de réaliser l'extraction du soufre non pas dans un système ouvert décrit précédemment (Figure II.4), mais de l'effectuer dans un système fermé. Ce système consiste ainsi à introduire notre échantillon dans un flacon en quartz qui sera par la suite scellé et purgé avec de l'azote. La solution de Thode est ensuite injectée par le septum présent sur le bouchon du flacon. Le flacon est ensuite introduit dans une étuve à 200°C pour une nuit afin que la réaction puisse se faire. Le H_2S formé est ensuite purgé via de l'azote et poussé vers un flacon de AgNO_3 , où la précipitation se fait. Les étapes de rinçage sont identiques à celles présentées ci-dessus. Trois échantillons ont pu être analysés isotopiquement présentant pour deux d'entre eux des résultats moyens en $\delta^{34}\text{S}$ de 4.4 ‰, et un de 1.3 ‰. Ne présentant pas les bonnes valeurs en $\delta^{34}\text{S}$, cette technique ne sera donc pas utilisée par la suite.

L'option de refaire à chaque série de mesures une nouvelle solution de Thode

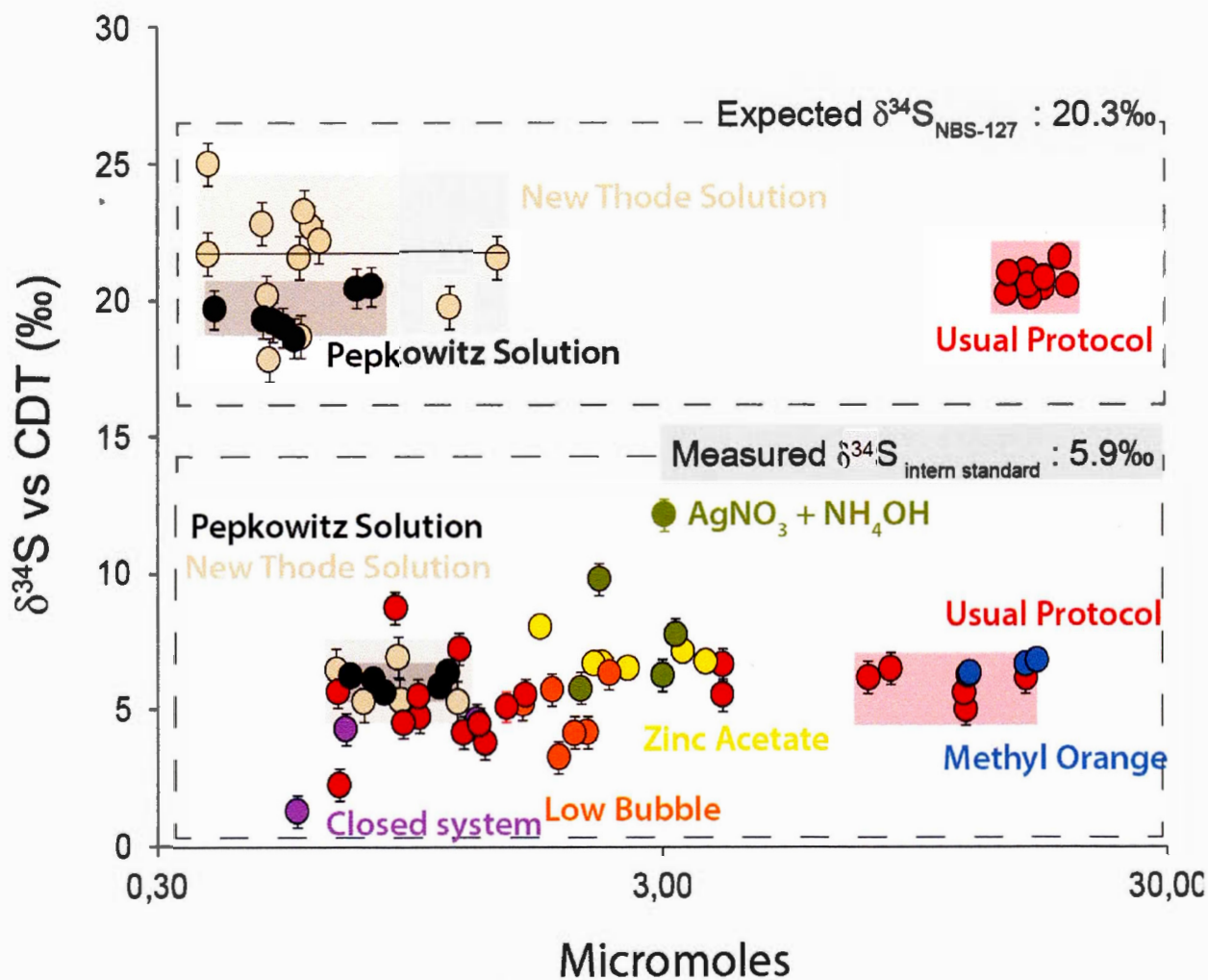


FIGURE II.4 – Analyses chimiques et isotopiques de standard interne, de standard international NBS -127 à partir du protocole normal utilisé par l'ensemble de la communauté, mais également de plusieurs autres protocoles décrits dans le texte

semble être satisfaisante. Cependant, les tests réalisés sur le standard international montrent une valeur moyenne en $\delta^{34}\text{S}$ de 21.5 ± 2.0 ‰. L'écart-type est trop élevé pour que les mesures soient acceptables. La solution de [Pepkowitz and Shirley, 1951] dont la composition est présentée dans le Tableau 1 réalisée sur des standards internationaux montre des résultats plus corrects tant en terme de moyennes que d'écart-types : 19.6 ± 0.7 ‰. Sur le standard interne, la moyenne obtenue pour la solution Pepkowitz est de 6.07 ± 0.3 ‰, soit une valeur très proche obtenue à partir du protocole normal utilisé pour des échantillons de plusieurs micromoles de soufre. Bien que la différence dans les proportions de réactifs constituant les solutions de Thode et de Pepkowitz soit faible, la solution de Pepkowitz semble produire de meilleurs résultats. Par la suite, la réduction des sulfates présents dans les aérosols sera effectuée à partir de la solution de Pepkowitz.

Cette solution est préparée la veille de la session de chimie. Après mélange des trois acides, la solution de Pepkowitz est mise à réagir à blanc afin d'éliminer les traces de sulfates contenus dans la solution pendant 30 minutes à 90°C , température caractéristique d'une faible ébullition de la solution. Lors de la session de chimie, 25 mL de cette solution est injectée, la réaction dure 2h. Le H_2S formé est, de la même manière que dans le protocole présenté dans la Partie 2.1.1 Chimie, purifié des autres gaz dans un piège à eau puis piégé dans un tube d' AgNO_3 (0.3M). A la fin de la réaction, l' Ag_2S formé est purifié par rinçage à l'eau et avec une réaction de NH_4OH .

II.2 Analyse en chromatographie ionique

Du fait de l'importance des rapports des éléments chimiques, les éléments majeurs seront analysés dans certains échantillons d'aérosols présentés par la suite. Leurs analyses apporteront des informations complémentaires sur les sources impliquées.

II.2.1 Principe de la chromatographie ionique

Le principe est basé sur un échange d'ions par affinité. Dans le cas d'une séparation d'anions (resp. cationique), l'éluant ou phase mobile, traverse une colonne constituée d'une résine contenant des billes de silice sur lesquelles sont greffés des ions ammonium NH_4^+ quaternaires (resp. anions), ou phase stationnaire. L'échantillon est prélevé par une pompe et injecté par une boucle à un débit de 0.8L/min afin d'obtenir un volume constant. Les anions contenus dans nos échantillons vont progresser selon leur affinité avec les sites ioniques de la colonne. L'ordre d'élution dépendra de la charge et de la taille de nos anions, plus ils seront chargés négativement, (ou positivement dans le cas d'une séparation de cations) et plus ils auront un rayon atomique important, plus ils seront retenus. Les éluants utilisés sont du Na_2CO_3 à 3.6 mmol/L pour la séparation des anions, et un mélange HNO_3 à 1.7 mmol/L et d'acide dipicolinique ($\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$) à 0.7 mmol/L pour les cations.

Les espèces sont par la suite détectées par un conductimètre où leur surface du pic est proportionnelle à leur concentration. La relation existante entre surface et concentration est connue après réalisation d'une solution étalon au préalable. L'analyse de sept standards de concentrations différentes (1, 0.8, 0.5, 0.4, 0.2, 0.1, 0.05 mg/L) au préalable a été effectuée par les différents membres du LISA. Les analyses en Na, NH_4^+ , K, Ca^{2+} et Mg serviront de gamme étalon permettant d'effectuer une correction de l'ordonnée à l'origine. La concentration des différents éléments est estimée grâce à la surface du pic qui est reconnue par le programme développé au LISA. L'intégration du pic nécessite cependant une révision manuelle puisqu'une surface de pic trop faible peut être ignorée. Cette étape rajoute ainsi une incertitude liée à l'utilisateur.

II.2.2 Protocole de Solubilisation

Les concentrations des différents éléments majeurs (Na, S, Cl, NH_4 , K, Ca, Mg, F, NO_3 , P) sont analysées par la méthode de chromatographie ionique couplée à un conductimètre. Elle a pour but de déterminer en fonction des espèces anioniques et cationiques présentes dans les échantillons la concentration en sulfate, et par ailleurs, les marqueurs de sources (par exemple de l'eau de mer) qui en seraient potentiellement responsables.

La chromatographie ionique étant une technique d'analyse d'échantillons liquides, il est nécessaire de mettre en solution les espèces présentes dans les échantillons en les dissolvant dans de l'eau distillée.

La mise en solution et l'analyse sont réalisées en salle blanche, respectant la norme ISO 5, sous hotte à flux laminaire, de norme ISO1. La mise en solution est précédée par un protocole de lavage du matériel identique pour tous (tubes Falcon, tubes de chromatographie et bouchons associés, seringues, embouts à micropipettes) afin d'éliminer toute contamination possible. Il se décline en plusieurs étapes (Annexe).

Cette analyse a été réalisée sur les échantillons de la station 98 du fait qu'ils sont caractérisés par les valeurs de Δ^{33} les plus élevées. De façon plus spécifique, une surface connue des filtres de la station 98 a été découpée à l'aide d'un scalpel. Chaque filtre a été introduit dans un tube Falcon de 45 mL et mis en contact avec 30 mL d'eau ultra pure prélevée à la micropipette puis le tout a été laissé en agitation automatique pendant 30 minutes. Ce temps a été précédemment vérifié par les membres du LISA comme étant suffisant pour solubiliser l'ensemble des espèces ioniques. Une étape de filtration des différentes solutions s'ensuit à l'aide des seringues et filtres précédemment lavés afin d'éliminer toutes les particules susceptibles d'obstruer la colonne chromatographique. Les échantillons dissous

ont ensuite été conservés au réfrigérateur avant analyse.

Au cours de la préparation des filtres, des blancs y ont été ajoutés et permettent d'attester l'absence de contamination durant la manipulation.

Conclusion partielle

Du fait de la composition des aérosols et de leurs faibles teneurs en soufre, un développement analytique a été nécessaire afin d'analyser isotopiquement de faibles quantités de sulfates. Un protocole est communément utilisé afin d'analyser des échantillons caractérisés par quelques micromoles de soufre. Notre étude montre que l'analyse des $\delta^{34}\text{S}$ et $\Delta^{33}\text{S}$ par un IRMS MAT-253 sur des échantillons caractérisés par des teneurs minimales d'une dizaine de nanomoles de soufre est possible. Pour une gamme de concentration en soufre faible, cette technique d'analyse via un IRMS MAT-253 présente des incertitudes plus faibles comparées aux autres techniques d'analyses (CF-IRMS, LA-MC-ICP-MS). L'analyse à plus faible concentration de soufre tout en diminuant l'incertitude qui lui est associée peut alors être généralisée et appliquée à d'autres domaines d'études qui jusque là ne pouvaient être analysées du fait d'une limitation analytique.

CHAPITRE III

SOURCES, PRODUITS DE COMBUSTION ET AÉROSOLS PRIMAIRES ANTHROPIQUES

III.1 Contexte

L'interprétation des données obtenues à partir d'aérosols peut être difficile si les différentes sources d'émission ne sont pas contraintes. Les sulfates sont généralement considérés secondaires si formés loin des sources mais la contribution des émissions à la source ne serait pas négligeable. Afin de mieux déconvoluer les signatures primaires et secondaires, il est nécessaire de mieux contraindre les signatures typiques des différentes sources d'émission primaire. Si les signatures multi-isotopiques du soufre du point de vue des émissions naturelles issues de l'océan et du DMS sont bien contraintes ($\delta^{34}\text{S}$: 21‰, $\Delta^{33}\text{S}$: 0,05 ‰ et $\Delta^{36}\text{S}$: -0.5 ‰) et que de nombreuses études se sont concentrées sur le volcanisme avec en moyenne $\delta^{34}\text{S}$: 5‰, $\Delta^{33}\text{S}$: 0,10 ‰ et $\Delta^{36}\text{S}$: -0.6 ‰ [Savarino et al., 2000, Martin and Bindeman, 2009, Bindeman et al. 2007, Baroni et al., 2007], celles dans les poussières désertiques le sont moins alors que la contribution des poussières désertiques n'est plus à démontrer dans les aérosols. D'autre part, peu d'études ont été menées au niveau des émissions anthropiques [Norman et al., 2004, 2006], et ces dernières présentent essentiellement des données sur le $\delta^{34}\text{S}$. Dans cette partie, nous présentons des données de $\Delta^{33}\text{S}$ et de $\delta^{34}\text{S}$ issues de sources d'émissions prélevées directement dans des chambres de combustion, à l'abri de processus photochimiques, de telle sorte à n'analyser que les particules primaires.

III.2 Présentation des échantillons

Des échantillons d'aérosols primaires de centrales thermiques (ENGIE), d'incinérateurs (SYCTOM), de chaufferies collectives de Paris et de cimenteries à Pékin ont été prélevés dans les chambres de combustion. Leur localisation et le nombre d'échantillons pour chaque catégorie sont reportés dans le Tableau III.1. Ces échantillons ont été prélevés soit sur des filtres soit au niveau de la paroi du conduit de la chambre de combustion. Ces particules se seraient ainsi retrouvées dans l'atmosphère en absence d'obstacle (paroi, filtre) lors de l'émission. L'analyse de ces particules permet ainsi d'obtenir des informations sur les particules directement émises. Deux échantillons à la sortie des pots d'échappement de véhicules de transport à Paris (RATP) ont de plus été analysés et sont également présentés dans le Tableau III.1. Tous ces échantillons parisiens ont été analysés en TSP ou *Totale Suspended Particle*, soit sans distinction de tailles.

Une deuxième série d'échantillons a été analysée, ces derniers provenant d'un incinérateur à boues des eaux usées à Montréal pour lesquels différentes gammes de tailles de particules ($PM_{2.5}$ Condensable, $PM_{2.5}$, PM_{10} et TSP) ont été analysées. Les $PM_{2.5}$ Condensable correspondent aux particules formées après condensation des espèces volatiles, ces dernières ont été échantillonnées en fin de montage. Cette série d'échantillons nous a été fournie par la Ville de Montréal qui avait réalisé une campagne de prélèvements en 2014 dans différents incinérateurs. Un seul incinérateur dans la campagne a donné son accord à la Ville de Montréal pour le partage d'échantillons. Du fait de la politique d'anonymat, l'emplacement de cet incinérateur ne nous a pas été dévoilé. Les échantillons ont été prélevés grâce à un impacteur en cascade mobile selon la méthode 201 de l'USEPA. Cette méthode permet d'effectuer la séparation des particules à l'aide de 2 cyclones inclus dans la tête de la sonde de prélèvement. Les particules sont par la suite récupérées à l'aide

d'acétone dans des béchers pré-pesés et nettoyés à l'eau distillée qui nous ont donc été transmis. Un premier prélèvement a été effectué en TSP, et une deuxième série de prélèvements a été effectuée en distinguant les différentes gammes de taille des particules.

L'analyse de ces échantillons se fera selon le protocole décrit dans le chapitre Section analytique, où les échantillons ont directement été introduits dans le ballon de réaction.

III.3 Résultats

Les échantillons présentent dans l'ensemble une large gamme de signatures isotopiques en $\delta^{34}\text{S}$ variant de -10 à 10 ‰, avec toutefois une gamme de variabilité en $\Delta^{33}\text{S}$ faible de -0.1 à 0.15 ‰ et une gamme de variabilité du $\Delta^{36}\text{S}$ allant de -0.2 à 1 ‰. Du fait que les échantillons sont homogènes, les pourcentages de soufre présents dans chacun des échantillons ont également été reportés dans le tableau III.1. Ces derniers varient entre 2 et 30 %, les plus faibles représentant les centrales thermiques tandis que les échantillons présentant les 30 % sont ceux issus des chaufferies collectives. Les pourcentages de soufre présents dans les échantillons de l'incinérateur à Montréal n'ont cependant pas été estimés. Néanmoins, du fait que le paramètre du pourcentage de soufre n'apporte pas d'informations supplémentaires, ce dernier ne fera pas l'objet d'une discussion approfondie.

Du point de vue isotopique, les résultats ci-dessous présentent une incertitude du $\delta^{34}\text{S}$ de 0.005 ‰, $\Delta^{33}\text{S}$ de 0.005 ‰ et $\Delta^{36}\text{S}$ de 0.1 ‰. Les échantillons de chaufferies collectives présentent une gamme de variabilité pour le $\delta^{34}\text{S}$ variant de -0.5 à 6 ‰, une gamme du $\Delta^{33}\text{S}$ de 0.07 à 0.15 ‰ et une gamme du $\Delta^{36}\text{S}$ de -0.3 à 0.5 ‰. Les échantillons provenant d'une centrale thermique présentent une

gamme de variabilité pour le $\delta^{34}\text{S}$ variant de 1.5 à 3.5 ‰, une gamme de $\Delta^{33}\text{S}$ du 0.01 à 0.06 ‰ et une gamme du $\Delta^{36}\text{S}$ de 0.2 à 1 ‰. Les échantillons provenant d'incinérateurs de Paris sont homogènes et présentent une valeur moyenne pour le $\delta^{34}\text{S}$ de 8.5 ‰, en $\Delta^{33}\text{S}$ de 0.05 ‰ et $\Delta^{36}\text{S}$ de 0.1 ‰. Les cimenteries présentent une gamme de variation en $\delta^{34}\text{S}$ de 5 à 11 ‰, une gamme en $\Delta^{33}\text{S}$ de -0.02 à 0 ‰ et une gamme en $\Delta^{36}\text{S}$ de 0.1 à 0.5 ‰. Enfin les deux échantillonnages issus du transport présentent une valeur moyenne $\delta^{34}\text{S}$ de 1.2 ‰, un $\Delta^{33}\text{S}$ variant de -0.07 à -0.01 ‰ et une valeur moyenne $\Delta^{36}\text{S}$ de 0.3 ‰. Les analyses des différentes tailles des particules issues de l'incinérateur à boue à Montréal ont également été effectuées. L'analyse en TSP présente une valeur en $\delta^{34}\text{S}$ de 0.6 ‰, une valeur en $\Delta^{33}\text{S}$ de 0.002 à 0 ‰ et une valeur en $\Delta^{36}\text{S}$ de -0.4 ‰. L'analyse en PM_{10} présente une valeur en $\delta^{34}\text{S}$ de -0.2 ‰, une valeur en $\Delta^{33}\text{S}$ de -0.02 à 0 ‰ et une valeur en $\Delta^{36}\text{S}$ de -0.7 ‰. L'analyse en $\text{PM}_{2.5}$ présente une gamme en $\delta^{34}\text{S}$ de -1.9 et 0.2 ‰, une gamme en $\Delta^{33}\text{S}$ de 0.02 à 0.05 ‰ et une gamme en $\Delta^{36}\text{S}$ de -0.3 à -0.5 ‰. L'analyse des $\text{PM}_{2.5}$ condensable montre une valeur en $\delta^{34}\text{S}$ de -10 ‰, une valeur en $\Delta^{33}\text{S}$ de 0.06 ‰ et une valeur en $\Delta^{36}\text{S}$ de -0.4 ‰.

III.4 Discussion

III.4.1 Caractérisation des aérosols primaires

Les résultats montrent que les échantillons analysés présentent des anomalies $\Delta^{33}\text{S}$ faibles mais significatives variant de -0.1 à 0.15 ‰. Les mesures effectuées sur les échantillons de Montréal montrent une absence de corrélation entre les anomalies $\Delta^{33}\text{S}$ et la taille des aérosols allant de $\text{PM}_{2.5}$ au TSP (Figure III.1). Les aérosols primaires quel que soit leurs tailles sont ainsi caractérisés par des anomalies en $\Delta^{33}\text{S}$ de faibles amplitudes (<0.2 ‰).

TABLE III.1 – Données mesurées des $\delta^{34}\text{S}$, $\Delta^{33}\text{S}$ et $\Delta^{36}\text{S}$ dans les différentes sources étudiées à Paris et à Montréal.

Groupe	Echantillon	S %	$\delta^{34}\text{S}$ 0.005‰ (1 σ)	$\Delta^{33}\text{S}$ 0.005‰ (1 σ) ‰	$\Delta^{36}\text{S}$ 0.100‰ (1 σ)
Sources Paris					
Transport	RATP 13	4	1.097	-0.013	0.545
	Bus 66 gazole	12	1.544	-0.077	0.214
Centrales thermiques	Cendres Blenod	4	2.929	0.038	0.257
	Cendres La Marne	3	3.500	0.016	0.461
	Cendres Vitry	4	1.540	0.062	1.078
Chaudières collectives	GN2	6	6.719	0.091	-0.180
	GN1	29	-0.570	0.143	0.481
	GN5	32	2.957	0.075	-0.300
Cimenteries	Diamond	3	9.235	-0.013	0.182
	Lafaji	2	11.330	-0.019	0.523
	Tangshan	22	5.227	0.002	0.455
Incinérateurs	SYIV1	12	9.189	0.046	-0.130
	SYIV2A	8	8.439	0.050	-0.072
	SYIV2B	8	8.440	0.045	-0.065
	SYISS1	16	8.947	0.049	-0.192
	SYSTO2A	14	8.453	0.045	-0.177
	SYSTO2B	9	8.188	0.056	-0.161
	SYSTO2C	9	8.580	0.048	-0.165
Sources Montréal					
Incinérateurs	PM ₁₀	-	-0.216	-0.021	-0.739
	Test 4 TSP	-	0.684	0.002	-0.450
	Test 1 PM _{2.5}	-	-1.020	0.051	-0.291
	Test 2 PM _{2.5}	-	-1.907	0.047	-0.536
	Test 4 PM _{2.5}	-	0.286	0.032	-0.498
	Condensable PM _{2.5}	-	-10.053	0.066	-0.474

Ceci contraste avec l'étude de [Romero and Thiemens, 2003] qui montre que les aérosols secondaires présentent des anomalies élevées en $\Delta^{33}\text{S}$ pouvant atteindre des valeurs 0.5 ‰. Leur étude montre également que les valeurs de $\Delta^{33}\text{S}$ sont corrélées avec la taille, puisque plus les aérosols secondaires sont petits, plus l'anomalie en $\Delta^{33}\text{S}$ portée est élevée jusqu'à atteindre les valeurs de 0.5 ‰.

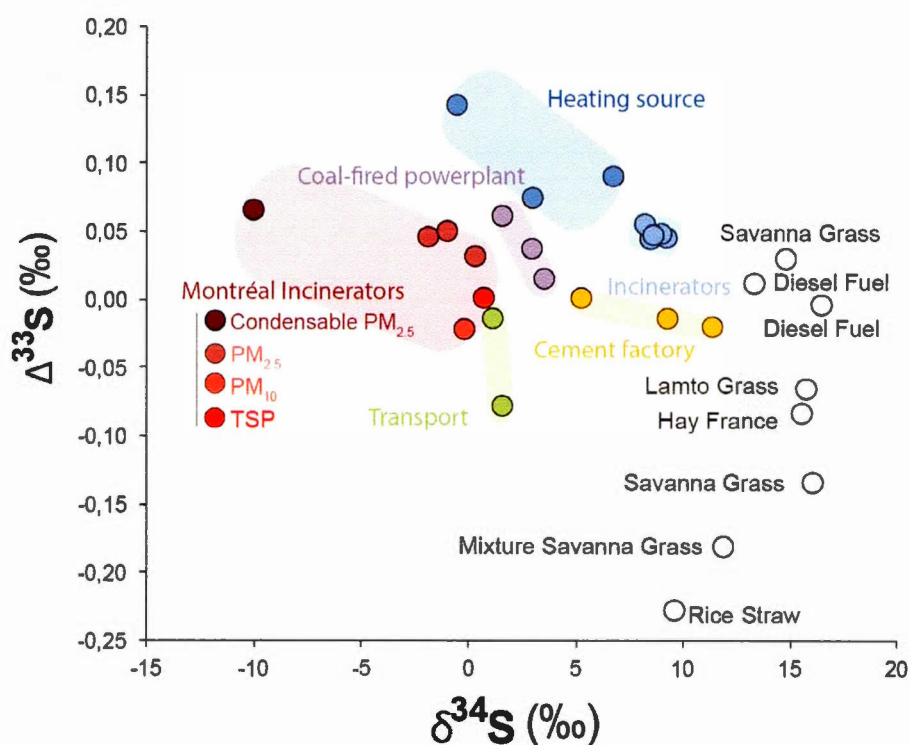


FIGURE III.1 – Variations du $\Delta^{33}\text{S}$ et du $\delta^{34}\text{S}$ mesurées dans quelques combustibles représentés en contour noir [Lee et al., 2002] et dans les échantillons de sources provenant d'un incinérateur à boue à Montréal [rouge], d'une centrale thermique [violet], de chaufferies collectives [bleu], d'incinérateurs à Paris [bleu clair], de cimenteries [jaune] et de transport [vert]. La combustion n'est pas un processus générant des particules caractérisées par des anomalies $\Delta^{33}\text{S}$ élevées avec un maximum à 0.2 ‰.

L'étude de Lee et al. [2002] s'est intéressée à la gamme de variations en $\delta^{34}\text{S}$, $\Delta^{33}\text{S}$ et $\Delta^{36}\text{S}$ des aérosols primaires. Il s'agit à notre connaissance de la seule

étude concernant des aérosols primaires pour lesquels trois rapports isotopiques du soufre ont été analysés. Ces échantillons, majoritairement des herbes de différents types sont caractérisés par des valeurs de $\delta^{34}\text{S}$ variant de 9 à 16 ‰, des anomalies en $\Delta^{33}\text{S}$ variant de -0.13 à 0.08 ‰ et des anomalies en $\Delta^{36}\text{S}$ variant de -0.8 à 1.2 ‰. En considérant les résultats tels quels, les aérosols primaires sont caractérisés par des $\Delta^{33}\text{S}$ et $\Delta^{36}\text{S}$ proches de 0 ‰ et suivent la même tendance que celle présentée par les roches au Phanérozoïque (Figure III.2). Néanmoins les anomalies en $\Delta^{33}\text{S}$ et de $\Delta^{36}\text{S}$ ont été calculées à partir d'une pente respectivement de 0.511 et 1.84 [Lee et al., 2002], ceci étant certainement liée à la technique d'analyse (Farquhar, Pers. Comm.).

Ainsi les valeurs de $\Delta^{33}\text{S}$ et $\Delta^{36}\text{S}$ ont été recalculées à partir des $\delta^{33}\text{S}$ et $\delta^{36}\text{S}$ mesurées selon une pente de 0.515 et 1.889 respectivement. Ceci permet de s'affranchir au mieux de la correction effectuée par Lee et al. [2002] et d'homogénéiser les résultats selon une même définition de la notation Δ . Ainsi, ces échantillons sont caractérisés par des anomalies en $\Delta^{33}\text{S}$ variant de -0.22 à 0.05 ‰. Les valeurs de $\delta^{34}\text{S}$ pour les essences caractérisées par Lee et al. [2002] varient entre 12 et 17 ‰ et des anomalies en $\Delta^{33}\text{S}$ valant environ 0 ‰. De manière saisissante, les valeurs de $\delta^{34}\text{S}$ dans leur étude ne se recoupent pas avec les nôtres. Cette différence isotopique pourrait s'expliquer par une différence géographique avec des signatures caractéristiques pour chacune des sources. Nous pouvons cependant observer que les valeurs des anomalies en $\Delta^{33}\text{S}$ sont très similaires avec une grande majorité comprise entre 0.05 et -0.1 ‰. Toutefois deux échantillons analysés par Lee et al. [2002] montrent des valeurs de $\Delta^{33}\text{S}$ de -0.22 et -0.2 ‰. Du fait que les autres échantillons analysés par Lee et al. [2002] possèdent des signatures en $\Delta^{33}\text{S}$ cohérentes avec notre étude, nous considérons que ces deux points permettent d'étendre la gamme de variabilité des aérosols primaires. Les échantillons de diesels analysés par Lee et al. [2002] montrent une différence de

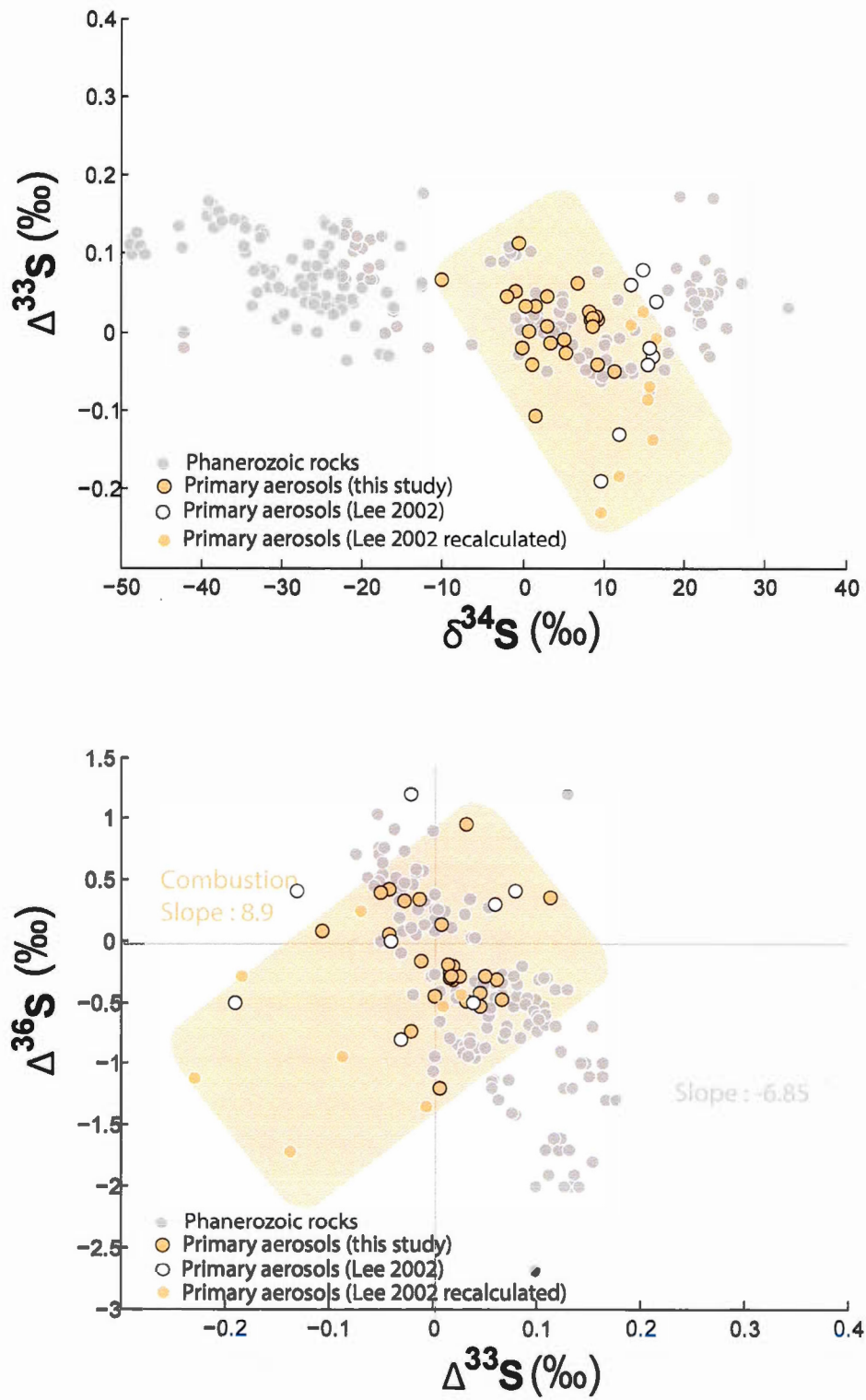


FIGURE III.2 – Compilation des $\delta^{34}\text{S}$ et du $\Delta^{33}\text{S}$ sur des roches < 2 Ga correspondant à la période du Protérozoïque et du Phanérozoïque.

$\delta^{34}\text{S}$ qui peut être justifiée par une provenance et âge différents de la roche mère à partir de laquelle le pétrole brut s'est formé. Ils ne montrent cependant pas de différence significative dans les anomalies en $\Delta^{33}\text{S}$.

Par la suite, nous raisonnerons en incluant les données recalculées de [Lee et al. \[2002\]](#) dans notre approche et considérons ainsi que les aérosols primaires anthropiques montrent une gamme de variation en $\delta^{34}\text{S}$ de -10 à 20 ‰ et des anomalies en $\Delta^{33}\text{S}$ variant de -0.22 à 0.15 ‰. Ces aérosols semblent ainsi être corrélés en $\delta^{34}\text{S}$ - $\Delta^{33}\text{S}$ selon une pente négative (Figure III.2).

III.4.2 Origine des anomalies en $\Delta^{33}\text{S}$ et utilisation du ^{36}S dans la caractérisation

Si l'origine des anomalies en $\Delta^{33}\text{S}$ des aérosols secondaires est beaucoup discutée, celle des aérosols primaires anthropiques l'est beaucoup moins. La majorité des échantillons analysés dans notre étude et dans celle de [Lee et al. \[2002\]](#) concerne les produits issus de combustion. Ainsi en considérant que les combustibles de produits fossiles proviennent majoritairement des sols et roches du Phanérozoïque, une hypothèse serait de déterminer quelles sont les anomalies que les roches initiales portaient. Le lecteur gardera toutefois en tête que la maturation des roches mères aboutissant à la formation d'hydrocarbure fractionne également le $\delta^{34}\text{S}$ généralement de 10 ‰ [[Amrani, 2014](#)], mais les variations en $\Delta^{33}\text{S}$ ainsi qu'en $\Delta^{36}\text{S}$ restent mal documentées.

Une compilation du $\Delta^{33}\text{S}$ des roches au Protérozoïque et Phanérozoïque qui sont donc les roches à partir desquelles sont majoritairement formés les combustibles (charbon) montrent une variation du $\Delta^{33}\text{S}$ de -0.1 à 0.2 ‰ avec une moyenne à 0.048 ± 0.056 ‰ (Figure III.2 [[Johnston et al., 2006](#), [Ono et al., 2006a](#), [Johnston et al., 2008](#), [Shen et al., 2011](#)]). Ainsi il aurait été possible d'expliquer 80 %

des échantillons de combustion en considérant un fractionnement de 10 ‰ lié à la maturation des roches mères et en supposant que ce processus de maturation fractionne le ^{33}S dépendamment de la masse. La signature isotopique des particules ne peut ainsi pas être expliquée par les signatures initiales portées par les roches mères. Un processus complémentaire ayant lieu dans la chambre de combustion doit ainsi être impliqué.

Si le $\Delta^{36}\text{S}$ doit être appréhendé avec beaucoup de recul, le couplage $\Delta^{33}\text{S}$ et $\Delta^{36}\text{S}$ reste néanmoins un puissant traceur de processus. En effet, les échantillons du Phanérozoïque tendent à s'aligner sur une droite de pente -6.85 [Ono et al., 2009, 2006a,b] tandis que les échantillons d'aérosols primaires anthropiques tendent à s'aligner selon une droite de pente 8.9 (Figure III.2). L'obtention d'une pente de -6.85 peut se faire via deux réactions, de mélange et de distillation, qui seront décrites précisément dans la partie 1.4.3. Cette observation tend à montrer que le processus affectant les aérosols primaires anthropiques fractionne préférentiellement le $\Delta^{36}\text{S}$ au dépend du $\Delta^{33}\text{S}$. Cette observation est cohérente avec la supposition de [Shaheen et al., 2014] que le processus de combustion fractionne davantage le ^{36}S . Par la suite, nous discutons de ce que nous pouvons déduire de la modélisation de cette *Combustion slope*.

III.4.3 Modélisation

III.4.3.0.1 Paramètres utilisés et connus

A ce jour, la combustion est un processus qui, à notre connaissance, a fait l'objet de peu d'études au niveau géochimique [Derda et al., 2007, Hong et al., 1993]. Nous avons ainsi développé un modèle sur cette base existante et de tenter d'expliquer le jeu de données.

L'étude de Hong et al. [1993] reste encore aujourd'hui la plus complète dans l'état

TABLE III.2 – Coefficients de fractionnement $^{34}\alpha$ associés aux différentes phases lors de la combustion [Hong et al., 1993, Derda et al., 2007]. La valeur déterminée de [Derda et al., 2007] est une moyenne de deux valeurs.

Phases	$^{34}\alpha$	Référence
Particule-Charbon	1.00426	[Hong et al., 1993]
Cendre-Charbon	0.99950	[Hong et al., 1993]
Particule-SO ₂	1.01310	[Hong et al., 1993]
SO ₂ -Charbon	0.99127	[Hong et al., 1993]
	0.98695*	[Derda et al., 2007]
	0.98839	moyen

du $\delta^{34}\text{S}$ dans le charbon initial puis les $\delta^{34}\text{S}$ dans les différents produits (cendres, particules et SO₂) issus de la combustion. Les coefficients de fractionnement associés entre les différentes phases sont reportés dans le tableau III.2. L'étude de Derda et al. [2007] s'est également intéressée au coefficient de fractionnement $^{34}\alpha_{\text{SO}_2\text{-Charbon}}$. Nous observons que les valeurs du $^{34}\alpha_{\text{SO}_2\text{-Charbon}}$ entre les deux études sont relativement cohérentes. Ne pouvant pas exclure l'une des valeurs, le coefficient $^{34}\alpha_{\text{SO}_2\text{-Charbon}}$ considéré sera la moyenne des deux études. Le facteur de fractionnement isotopique entre les charbons et des cendres déterminé par Hong et al. [1993] est très proche de 1, suggérant l'absence de fractionnement entre ces deux phases. Par la suite, le fractionnement associé entre ces deux phases sera approximé à 1. Enfin si les différents $^{34}\alpha$ ont fait l'objet de deux études, aucune des valeurs de $^{33}\beta$ et $^{36}\beta$ n'a été rapportée dans la littérature.

III.4.3.0.2 Les modèles proposés

Les études de Hong et al. [1993], Derda et al. [2007] ne permettent pas d'appréhender les mécanismes (chemins réactionnels) aboutissant à la présence de sulfates dans nos échantillons. Nous discutons alors de deux scénarios possibles (Figure III.3).

Dans le premier scénario, le soufre initialement présent dans le charbon est réparti

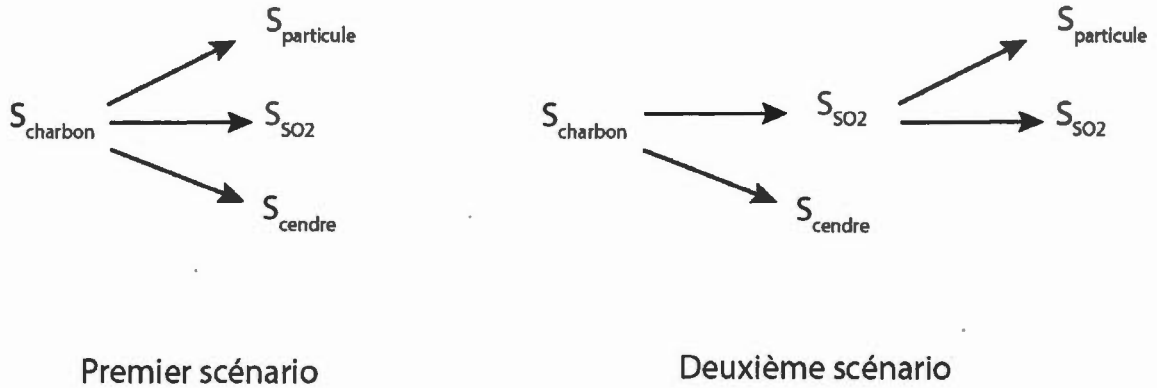


FIGURE III.3 – Deux scénarios possibles quant aux devenir des composés soufrés lors d'un processus de combustion.

et distribué dans trois différentes phases que sont les particules, le SO_2 ainsi que les cendres. Dans le deuxième scénario, le soufre présent dans le charbon donne lieu à des cendres et du SO_2 , avec une partie fixant du soufre dans les particules. Nous testerons ainsi dans les deux scénarios les $^{33}\beta$ et $^{36}\beta$ nécessaires pour obtenir des particules s'alignant sur une pente de 8.9 dans un diagramme $\Delta^{33}\text{S}-\Delta^{36}\text{S}$.

Premier Scénario Dans ce premier scénario, les isotopes du soufre vont se répartir dans les trois phases que sont les particules, le SO_2 ainsi que les cendres. Il est ainsi possible d'écrire la relation suivante :

$$^{34}\text{R}_{\text{charbon}} = a^{34}\text{R}_{\text{particule}} + b^{34}\text{R}_{\text{SO}_2} + c^{34}\text{R}_{\text{cendres}} \quad (\text{III.1})$$

avec a , b , c , les coefficients de contribution du ^{32}S dans chacune des phases tels que :

$$a + b + c = 1 \quad (\text{III.2})$$

L'équation III.1 s'écrit également de la façon suivante :

$$1 = a \frac{{}^{34}\text{R}_{\text{particule}}}{{}^{34}\text{R}_{\text{charbon}}} + b \frac{{}^{34}\text{R}_{\text{SO}_2}}{{}^{34}\text{R}_{\text{charbon}}} + c \frac{{}^{34}\text{R}_{\text{cendres}}}{{}^{34}\text{R}_{\text{charbon}}} \quad (\text{III.3})$$

qui s'écrit également

$$1 = a {}^{34}\alpha_{\text{particule-charbon}} + b {}^{34}\alpha_{\text{SO}_2\text{-charbon}} + c {}^{34}\alpha_{\text{cendre-charbon}} \quad (\text{III.4})$$

Au vu de la valeur estimée pour le ${}^{34}\alpha_{\text{cendre-charbon}}$ ($=0.9995$), l'équation III.4 peut être approximée et écrite comme étant :

$$1 = a {}^{34}\alpha_{\text{particule-charbon}} + b {}^{34}\alpha_{\text{SO}_2\text{-charbon}} + c \quad (\text{III.5})$$

De la même manière, il est possible de réécrire l'équation III.5 pour faire apparaître le ${}^{33}\alpha$ et le ${}^{36}\alpha$.

Ainsi dans ce premier scénario, la signature isotopique des particules varie en fonction des différentes contributions. Si les valeurs de $\Delta^{33}\text{S}$ et $\Delta^{36}\text{S}$ mesurées dans les particules sont corrélées selon une droite positive, alors pour un réactif caractérisé par des $\Delta^{33}\text{S}$ et $\Delta^{36}\text{S} = 0$ ‰ les deux produits, cendres et SO_2 , devraient être caractérisés par des valeurs de $\Delta^{33}\text{S}$ et $\Delta^{36}\text{S}$ corrélées négativement. Nous envisageons ici deux produits, les particules ainsi que le mélange cendres et SO_2 .

Pour un processus de mélange tel que :

$$A + B = C \quad (\text{III.6})$$

la pente S dans un diagramme $\Delta^{33}\text{S} - \Delta^{36}\text{S}$ est estimée par [Ono et al., 2006c] :

$$S = \frac{\Delta^{36}\text{S}_C - \Delta^{36}\text{S}_B}{\Delta^{33}\text{S}_C - \Delta^{33}\text{S}_B} = \frac{{}^{36}\beta({}^{36}\beta - 1)}{{}^{33}\beta({}^{33}\beta - 1)} \quad (\text{III.7})$$

Dans le cas d'un fractionnement dépendant de la masse, la pente calculée est bien de -6.8 pour des $^{33}\beta$ et $^{36}\beta$ respectivement de 0.515 et 1.889. Nous avons donc cherché les combinaisons possibles de $^{33}\beta$ et $^{36}\beta$ pouvant expliquer une valeur de pente de 8.9 (i.e nous avons fait varier arbitrairement le $^{33}\beta$ de 0.509 à 0.526 afin d'estimer le $^{36}\beta$ associé). Cependant aucune combinaison vraisemblable ne permet d'expliquer une pente de 8.9.

Ce premier scénario ne permet ainsi pas d'expliquer la pente positive observée dans les aérosols primaires que constituent nos échantillons.

Deuxième scénario Dans ce deuxième scénario, la combustion du charbon génère des cendres ainsi que du SO_2 . Cette réaction peut alors s'écrire sous la forme :

$$^{34}\text{R}_{\text{charbon}} = X^{34}\text{R}_{\text{SO}_2} + (1 - X)^{34}\text{R}_{\text{cendres}} \quad (\text{III.8})$$

avec X la proportion formant du SO_2 . Cette équation peut également s'écrire telle que :

$$1 = X^{34}\alpha_{\text{SO}_2\text{-charbon}} + (1 - X)^{34}\alpha_{\text{cendres-charbon}} \quad (\text{III.9})$$

et en considérant que $^{34}\alpha_{\text{cendres-charbon}} = 1$:

$$^{34}\alpha_{\text{SO}_2\text{-charbon}} = \frac{1 - (1 - X)}{X} = 1 \quad (\text{III.10})$$

Ainsi la composition isotopique du SO_2 est identique à celle du charbon. Une partie de ce SO_2 va ensuite évoluer en particules tandis que l'autre partie restera sous forme gazeuse. Nous évaluons dans ce modèle la signature isotopique des particules formées à partir du SO_2 . Cette deuxième partie est ainsi apparentée à une distillation de Rayleigh dont la formule pour déterminer la signature isotopique

du résidu, pour rappel, s'écrit :

$$\frac{R_{\text{résidu}}}{R_0} = F^{\alpha-1} \quad (\text{III.11})$$

Nous considérons ici les particules dans leur intégralité, définissant ainsi un produit cumulé (prodc), dont la formule isotopique est :

$$R_{\text{produit cumulé}} = R_{\text{SO}_2\text{initial}} * \frac{1 - F^{\alpha_{\text{particule-SO}_2}}}{1 - F} \quad (\text{III.12})$$

L'obtention de la pente (S) de 8.9 dans un diagramme $\Delta^{33}\text{S} - \Delta^{36}\text{S}$ s'exprime telle que :

$$S = \frac{{}^{33}\beta_{\text{mesuré}} - {}^{33}\beta_{\text{théorique}}}{{}^{36}\beta_{\text{mesuré}} - {}^{36}\beta_{\text{théorique}}} \quad (\text{III.13})$$

qui s'écrit ainsi :

$$S = \frac{{}^{33}\beta_{\text{mesuré}} - 0.515}{{}^{36}\beta_{\text{mesuré}} - 1.889} \quad (\text{III.14})$$

L'estimation des paramètres ${}^{33}\beta_{\text{mesuré}}$ et ${}^{36}\beta_{\text{mesuré}}$ impliqués doit être effectuée avec précaution puisque les pentes observées dans un diagramme $\delta^{34}\text{S} - \Delta^{33}\text{S}$ ou $\delta^{34}\text{S} - \Delta^{36}\text{S}$ (liés aux ${}^{33}\beta_{\text{obs}}$ et ${}^{36}\beta_{\text{obs}}$ ou notés ${}^{33}\lambda$ et ${}^{36}\lambda$) générées par la distillation de Rayleigh sont différentes de celles impliquées dans les réactions (liés aux $\beta_{\text{réaction}}$) [Angert et al., 2003, Blunier et al., 2002]. Les valeurs de ${}^{33}\lambda$ et ${}^{36}\lambda$ peuvent être déduits à partir de l'équation III.16 qui découle de l'équation III.11 qui peut également s'écrire :

$${}^{34}\alpha - 1 = \frac{\ln({}^{34}\text{R}/{}^{34}\text{R}_0)}{\ln F} \quad (\text{III.15})$$

L'équation III.15 peut également s'écrire pour le ${}^{33}\text{S}$ (resp. ${}^{36}\beta$), puis par division obtenir :

$${}^{33}\lambda = \frac{{}^{33}\alpha - 1}{{}^{34}\alpha - 1} = \frac{\ln({}^{33}\text{R}/{}^{33}\text{R}_0)}{\ln({}^{34}\text{R}/{}^{34}\text{R}_0)} \quad (\text{III.16})$$

Or, comme le $^{33}\alpha$ peut s'exprimer en fonction de $^{34}\alpha$ tel que :

$$^{33}\alpha = (^{34}\alpha)^{^{33}\beta} \quad (\text{III.17})$$

Finalement, il est possible de déduire le coefficient $^{33}\beta$ (resp. $^{36}\beta$) tel que :

$$^{33}\beta = \frac{\ln(^{33}\lambda * (^{34}\alpha - 1) + 1)}{\ln(^{34}\alpha)} \quad (\text{III.18})$$

Une série de couple $^{33}\beta$ et $^{36}\beta$ générant une pente de 8.9 a été estimée en faisant varier le $^{33}\beta$. La gamme de $^{33}\beta$ et $^{36}\beta$ testée est celle reportée dans la littérature. L'étude de Harris et al. [2013a] a reporté une variation du $^{33}\beta$ allant de 0.498 à 0.537 selon la voie d'oxydation (OH, O₂+TMI, H₂O₂) tandis que le $^{36}\beta$ varie de 1.82 à 1.98. Il aurait été également possible de prendre des valeurs plus extrêmes de $^{33}\beta$ afin de refléter un effet magnétique. Les couples de $^{33}\beta$ et $^{36}\beta$ mais également de $^{33}\lambda$ et $^{36}\lambda$ sont reportés dans le tableau III.3 .

En considérant les paramètres $^{33}\beta$ et $^{36}\beta$, nous pouvons maintenant comparer les $\delta^{34}\text{S}$, $\Delta^{33}\text{S}$ et $\Delta^{36}\text{S}$ aux données mesurées dans les échantillons. Ainsi, les paramètres permettant d'expliquer au mieux les résultats tant en $\delta^{34}\text{S}$, $\Delta^{33}\text{S}$ que $\Delta^{36}\text{S}$, sont ceux où les $^{33}\beta$ et $^{36}\beta$ valent respectivement 0.511 et 1.827. Les signatures modélisées sont présentées dans la Figure III.4. On y observe que les variations dans un diagramme $\delta^{34}\text{S}$ - $\Delta^{33}\text{S}$ tendent à montrer une pente négative, également suggérée dans les échantillons mesurés. De plus, les variations dans un diagramme $\Delta^{33}\text{S}$ - $\Delta^{36}\text{S}$ modélisées présentent une amplitude importante permettant d'expliquer la majorité des signatures isotopiques à partir d'un $\Delta^{33}\text{S} = -0.1$ ‰ et à partir d'un $\Delta^{36}\text{S} = -1$ ‰. La gamme prédite ainsi par ce modèle ne permet cependant pas d'expliquer les couples d'anomalies extrêmes mesurés de

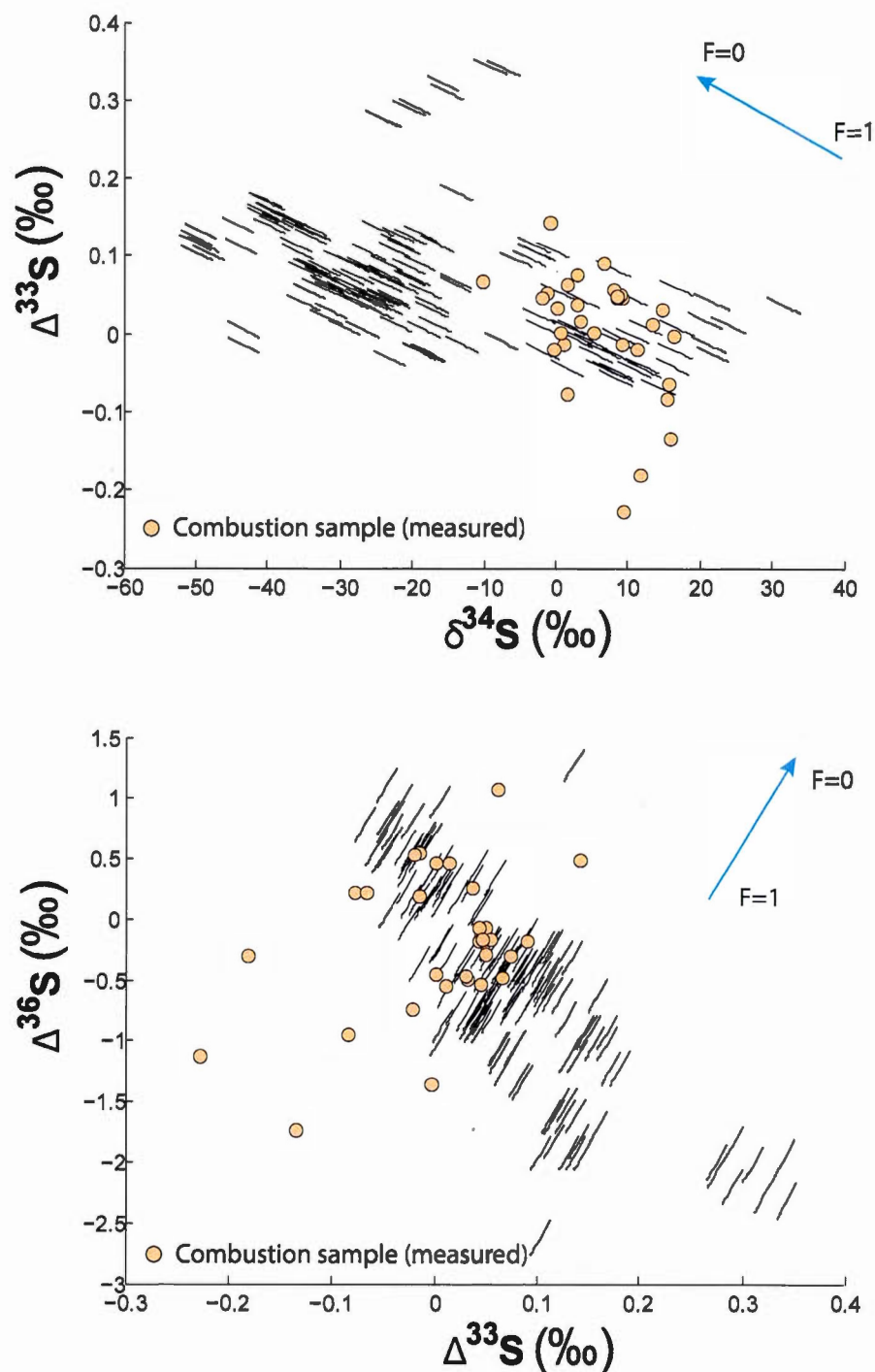


FIGURE III.4 – Signatures isotopiques en $\delta^{34}\text{S}$ et $\Delta^{33}\text{S}$ et $\Delta^{33}\text{S}$ et $\Delta^{36}\text{S}$ du gaz résiduel, des sulfates formés instantanément et des sulfates en produit cumulé, prédites à partir du deuxième scénario. Les valeurs mesurées dans nos échantillons sont également reportées dans la figure.

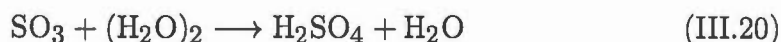
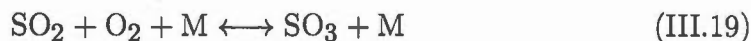
TABLE III.3 – Estimation des couples de $^{33}\beta$ et $^{36}\beta$ et de $^{33}\lambda$ et $^{36}\lambda$ générant une pente de 8.9 dans un diagramme $\Delta^{33}\text{S} - \Delta^{36}\text{S}$ lors d'une distillation de Rayleigh.

$^{33}\beta$	$^{36}\beta$	$^{33}\lambda$	$^{36}\lambda$
0.511	1.827	0.509	1.837
0.512	1.836	0.510	1.846
0.513	1.844	0.511	1.854
0.514	1.853	0.512	1.863
0.515	1.862	0.513	1.872
0.516	1.871	0.514	1.881
0.517	1.879	0.515	1.890
0.518	1.888	0.516	1.899
0.519	1.897	0.517	1.908
0.520	1.905	0.518	1.917
0.521	1.914	0.519	1.926
0.523	1.932	0.520	1.935
0.524	1.940	0.522	1.952
0.525	1.949	0.523	1.961
0.526	1.958	0.524	1.970
0.527	1.967	0.525	1.979
0.528	1.975	0.526	1.988

$\Delta^{33}\text{S}$ - $\Delta^{36}\text{S}$ respectivement de -0.3 et -1.3 ‰.

Afin de mieux appréhender et tester la sensibilité du modèle par rapport au $^{34}\alpha$ considéré, des simulations complémentaires ont été entreprises en testant des valeurs de $^{34}\alpha$ plus proches de 1 soit un fractionnement de 1 ‰ ($^{34}\alpha = 1.001$ ou 0.999) avec les même $^{33}\beta$ et $^{36}\beta$. Ces simulations montrent alors une variabilité en $\Delta^{33}\text{S}$ et $\Delta^{36}\text{S}$ plus faible avec la fraction restante, variant respectivement de 0.01 ‰ et 0.1 ‰. La valeur du $\delta^{34}\text{S}$ varie globalement de l'ordre de 3 ‰.

Le détail des réactions associées au mécanisme de combustion n'est pas connu, mais l'oxydation partielle du SO_2 , apparentée à une distillation de Rayleigh, serait caractérisée par un $^{33}\beta$ et $^{36}\beta$ respectivement de 0.511 et 1.827. D'un point de vue plus sémantique au vu du modèle proposé, les sulfates dans les particules ne sont ainsi pas *stricto sensus* primaires puisqu'ils résultent d'une oxydation du SO_2 qui est produit lors de la combustion. L'étude de Lee et al. [2002] a supposé que cette réaction implique la formation de SO_3 qui dans des conditions normales (à température et pression ambiantes) est rare. La réaction proposée est décrite comme suit :



L'acide sulfurique serait ensuite incorporé dans les particules émises lors de la combustion. De fait, les sulfates caractérisés par des $\Delta^{33}\text{S}$ et $\Delta^{36}\text{S}$ en cohérence avec la *Combustion Slope* seraient probablement liés à une contribution primaire anthropique. Il serait alors possible de discriminer les particules primaires issues de la combustion anthropique des aérosols secondaires formés dans l'atmosphère par le biais de la multi-composition isotopique du soufre.

CONCLUSION PARTIELLE

Les échantillons de particules primaires présentent des anomalies $< 0.2 \text{ ‰}$ en $\Delta^{33}\text{S}$ et des anomalies allant de -2 à 2 ‰ en $\Delta^{36}\text{S}$. Nous proposons dans cette étude que les données soient corrélées selon une droite de pente 8.9.

Un modèle isotopique permettant d'expliquer cette pente de 8.9 a été retenu en approximant la combustion à une distillation de Rayleigh. Les coefficients utilisés sont déduits de l'étude de [Derda et al. \[2007\]](#) et [Hong et al. \[1993\]](#). Selon les hypothèses régissant le modèle, le charbon formerait des cendres ainsi que du SO_2 . En s'éloignant de la source de combustion, le SO_2 s'oxyderait en sulfate selon des $^{33}\beta$ et $^{36}\beta$ respectivement de 0.511 et 1.827. Ces sulfates seraient ainsi incorporés dans les cendres, définies comme étant des particules grossières. Ainsi l'analyse multi-isotopique du soufre permettrait le traçage des sulfates formés via le processus de combustion anthropique ou non.

Cependant le modèle actuel ne permet pas d'expliquer toute la gamme de $\Delta^{33}\text{S}$ - $\Delta^{36}\text{S}$ mesurée dans les aérosols notamment, les valeurs extrêmes -0.25 et -1 ‰ respectivement. Des études doivent ainsi être effectuées afin de mieux caractériser ce processus. Il serait ainsi possible à l'avenir d'introduire un nouveau paramètre dans ce modèle qui tiendrait compte de l'effet couplé cinétique et équilibre proposé par [\[Derda et al., 2007\]](#), ou encore de mieux caractériser chaque espèce soufrée comprise dans le charbon. Il serait également possible d'inclure des observations associées aux réactions chimiques liées au processus de combustion.

CHAPITRE IV

AÉROSOLS EN MILIEU URBAIN

IV.1 Contexte

Depuis quelques années, la ville de Montréal subit de forts pics de pollution particulaire traduits par des valeurs journalières élevées et des concentrations en $\text{PM}_{2.5}$ dépassant les $35 \mu\text{g.m}^{-3}$ sur 3h [Boulet and Melançon, 2011, 2013]. Bien que moins polluée en particules fines que des agglomérations comme Pékin, Shanghai et Paris [World Health Organization, 2016], Montréal atteint une concentration de PM_{10} de $10 \mu\text{g.m}^{-3}$ et de $\text{PM}_{2.5}$ de $18 \mu\text{g.m}^{-3}$ faisant d'elle une ville canadienne particulièrement polluée. Les valeurs limites d'exposition des $\text{PM}_{2.5}$ sont généralement supérieures à celles des PM_{10} du fait des différentes corrélations observées avec les données épidémiologiques. Ces fortes concentrations sont néanmoins inférieures à celles observées quelques années auparavant. En effet, si les particules fines atteignaient en moyenne annuelle $20 \mu\text{g.m}^{-3}$ en 1998, elles ont atteint $14 \mu\text{g.m}^{-3}$ en 2013 (Figure IV.1). La plus forte diminution des particules fines se situe entre 2009 et 2010, et est accompagnée de la fermeture d'une maçonnerie située dans le centre ville [Boulet and Melançon, 2013]. Il apparaît que les appareils de chauffage au bois seraient la source principale de particules [Boulet and Melançon, 2013]. De fait, un projet de règlement en 2015 concernant les appareils et les foyers permettant l'utilisation d'un combustible solide a également fait l'objet d'une consultation publique. Il en ressort que tout appareil ou foyer à combustion solide émettant plus de 2.5 g/h de particules fines sera interdit d'utilisation dès 2018 [201, Ville de Montréal, 2015].

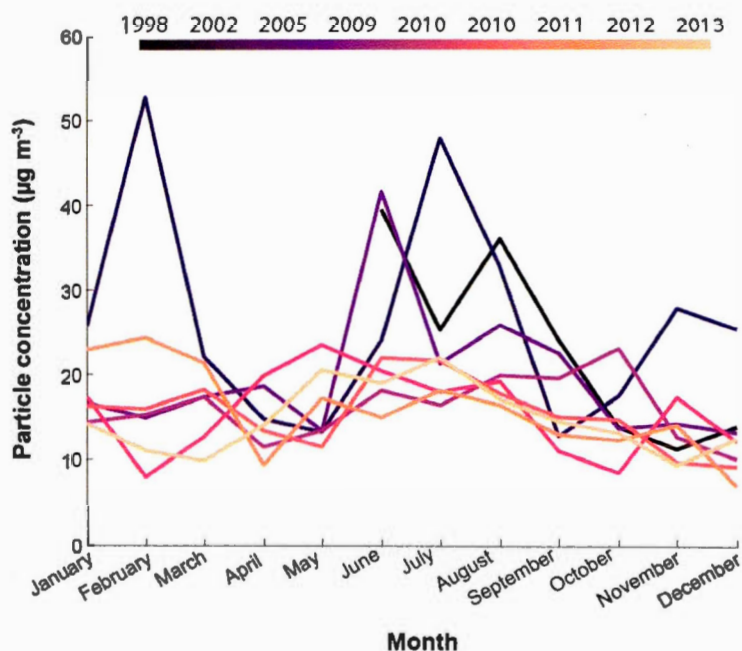


FIGURE IV.1 – Evolution de la concentration des particules fines en moyenne mensuelle à Montréal entre 1998 et 2013 (modifié de Bagur (Comm. Pers.))

Montréal étant une ville riche en activités, plusieurs sources peuvent contribuer à l'émission de soufre responsable en partie de la mauvaise qualité de l'air. Ainsi mieux contraindre la formation de sulfates dans des environnements distincts et actuels de la ville pourrait permettre de mieux comprendre les processus impliqués dans l'atmosphère et *in fine* dans la formation de particules fines.

IV.2 Sites d'échantillonnage

Les échantillons d'aérosols sur l'année 2013 à Montréal ont été obtenus grâce à l'implication de la ville de Montréal dans le projet, notamment via leur réseau de surveillance de la qualité de l'air (RSQA) qui gère de nombreux sites de prélèvements. Parmi ces sites, cinq ont été retenus du fait qu'ils disposent d'un système de prélèvement pour les particules fines ($PM_{2.5}$ et PM_{10}) et qu'ils sont

caractéristiques d'un milieu donné (Figure IV.2) :

- La station 50 Hochelaga-Maisonneuve située au niveau du Vieux-Port de Montréal où se déroulent encore plusieurs activités maritimes et ponctuellement des activités festives. Les aérosols prélevés sont donc généralement supposés être émis par les différentes activités portuaires.
- La station 06 Anjou située à l'échangeur des autoroutes 40 et 25 dans l'est de Montréal. L'autoroute 40 est une section de la « route Transcanadienne », desservant de nombreuses villes au Québec puisque reliant dix provinces du Canada tandis que l'autoroute 25 est une autoroute interurbaine québécoise reliant les régions de Montréal, Laval et Lanaudière. Elle enregistre l'influence du trafic routier à grande échelle.
- La station 03 Saint-Jean-Baptiste RDP-PAT située au Nord Est de Montréal. Les vents dominants poussent les effluents des cheminées des industriels chimiques vers cette station.
- La station 13 Drummond, Ville Marie située en plein centre ville. Il s'agit de la station représentative de la ville moyenne.
- La station 98 Sainte-Anne-de-Bellevue située à l'ouest de l'île, en dehors du centre ville. Cette station, sous l'influence des vents dominants, sert de station témoin enregistrant les émissions provenant de l'extérieur de l'île issues principalement de l'Ontario et des USA. Elle sert alors de station de fond afin d'identifier les émissions propres à Montréal.

Les échantillons de PM_{10} ont été prélevés toutes les semaines sur une année grâce à un préleveur atmosphérique à impacteur en cascade sur un débit moyen de $1.13 \text{ m}^3/\text{min}$ pendant 24 h sur les différents sites. Les filtres utilisés, pesés avant et après le prélèvement, sont en quartz puisqu'ils présentent l'avantage de ne



FIGURE IV.2 – Localisation des différentes stations de prélèvements des aérosols considérées au cours de cette thèse. Les industries chimiques ont également été représentées et identifiées au préalable.

pas absorber du SO_2 . Les filtres ont été lavés au préalable par les membres du RSQA avant utilisation avec de l'eau déminéralisée bouillie dans un chaudron de métal et mesurés par analyse chimique tant en éléments majeurs et traces (Annexe, Comm. Perso.). Les blancs de filtres présentent des concentrations en S en dessous de la limite de détection donc inférieure à 0.2 mg/L pour un filtre entier. Des analyses chimiques de vérification ont été effectuées montrant des résultats similaires, nous permettant d'attester l'absence de S dans les filtres. L'étape de chimie pour les analyses isotopiques décrite dans le chapitre 2 a également été menée sur les blancs et ne montre pas de précipitation d' Ag_2S . Après prélèvement, les filtres ont été rangés dans des enveloppes puis stockés dans une chambre à température ambiante. Afin de mieux comparer les signatures isotopiques des différentes stations, les échantillons de même date dans les différentes stations ont été analysés.

IV.3 Résultats isotopiques et chimiques

IV.3.1 Étude multi-isotopique du soufre

L'analyse multi-isotopique du soufre a été effectuée sur l'ensemble des stations 03, 06, 13 et 50 et 98 et les résultats sont présentés dans les tableaux IV.1 ainsi que la Figure IV.3. Pour le poste 3, la gamme de $\delta^{34}\text{S}$ varie de 2 à 8 ‰, celle du $\Delta^{33}\text{S}$ varie entre 0 à 0.2 ‰, et celle du $\Delta^{36}\text{S}$ entre 0.9 et -0.7 ‰. Pour le poste 6, la gamme de $\delta^{34}\text{S}$ varie de 2 à 11 ‰, celle du $\Delta^{33}\text{S}$ varie entre -0.3 et 0.3 ‰, et celle du $\Delta^{36}\text{S}$ entre -0.8 et 0.7 ‰. Pour le poste 13, la gamme de $\delta^{34}\text{S}$ varie de 2 à 11 ‰, celle du $\Delta^{33}\text{S}$ varie entre -0.02 et 0.2 ‰, et celle du $\Delta^{36}\text{S}$ entre -0.8 et 0.7 ‰. Pour le poste 50, la gamme de $\delta^{34}\text{S}$ varie de 3 à 11 ‰, celle du $\Delta^{33}\text{S}$ varie entre -0.02 et 0.2 ‰, et celle du $\Delta^{36}\text{S}$ entre -0.5 et 0.8 ‰. Pour le poste 98, la gamme de $\delta^{34}\text{S}$ varie de 2 à 8 ‰, celle du $\Delta^{33}\text{S}$ varie entre 0 et 0.3 ‰, et celle du $\Delta^{36}\text{S}$ entre -1 et 1.7 ‰. Ainsi, le poste 98 présente globalement les anomalies en $\Delta^{33}\text{S}$ les plus élevées ainsi que la plus grande gamme de valeurs en $\Delta^{36}\text{S}$.

Les cinq stations présentent dans l'ensemble des variations isotopiques similaires suggérant que les sulfates des aérosols sont bien mélangés dans la ville.

La Figure IV.4 montre l'évolution des signatures isotopiques des sulfates prélevés dans les différentes stations au cours du temps. Les $\delta^{34}\text{S}$ et $\Delta^{33}\text{S}$ sont tous deux variables au cours du temps, variant pour le $\delta^{34}\text{S}$ de 2 à 12 ‰, pour le $\Delta^{33}\text{S}$ de 0 à 0.35 ‰ et pour le $\Delta^{36}\text{S}$ de -1 à 1 ‰. Les mesures isotopiques au cours de l'année 2013 suggèrent une variation saisonnière des valeurs de $\delta^{34}\text{S}$ atteignant 12 ‰ à la fin de l'hiver et 8 ‰ au début de l'automne. Elles suggèrent également une variation du $\Delta^{33}\text{S}$ avec des valeurs croissantes atteignant 0.35 ‰ en été, suivie d'une décroissance en automne pour ré-augmenter jusqu'à des valeurs de 0.2 ‰ en

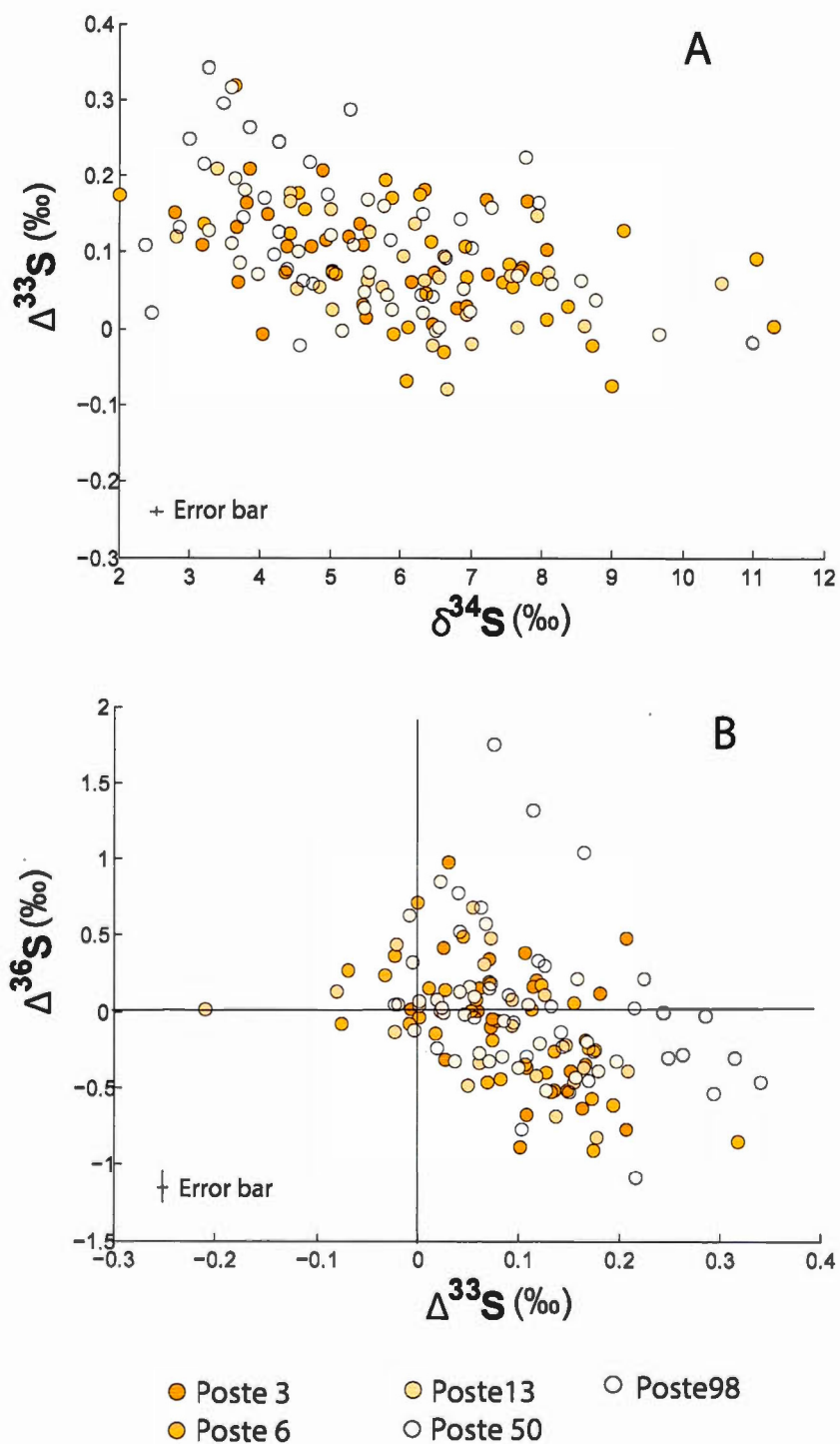


FIGURE IV.3 – Variation du (A) $\Delta^{33}\text{S}$ en fonction du $\delta^{34}\text{S}$ et (B) $\Delta^{36}\text{S}$ en fonction du $\Delta^{33}\text{S}$ des échantillons prélevés dans les différentes stations. L'ensemble des échantillons présente une variabilité du $\delta^{34}\text{S}$ de 10 ‰ et une variation du $\Delta^{33}\text{S}$ allant jusqu'à 0.35 ‰.

TABLE IV.1 – Données mesurées des $\delta^{34}\text{S}$, $\Delta^{33}\text{S}$ et $\Delta^{36}\text{S}$ dans les échantillons d'aérosols de la station 03 à Montréal pour les différents jours de l'année. Le NM (Non mesuré) pour le $\Delta^{36}\text{S}$ est dû à une analyse suivant le protocole pour analyser les nanomoles. Pour rappel, ce type d'analyse ne permet pas d'obtenir précisément le $\Delta^{36}\text{S}$.

Station 03				
Station	Jour	$\delta^{34}\text{S}$ $\pm 0.1\text{‰} (1\sigma)$	$\Delta^{33}\text{S}$ $\pm 0.005\text{‰} (1\sigma)$	$\Delta^{36}\text{S}$ $\pm 0.1\text{‰} (1\sigma)$
10/01/13	10	4.365	0.074	-0.096
22/01/13	22	7.734	0.079	-0.060
03/02/13	34	6.332	0.182	0.121
15/02/13	46	4.385	0.107	0.392
21/02/13	52	6.79	0.027	0.417
05/03/13	64	7.804	0.167	-0.342
13/03/13	72	6.478	0.072	0.347
22/03/13	81	6.933	0.029	-0.306
04/04/13	94	7.709	0.075	-0.048
16/04/13	106	3.682	0.062	0.158
22/04/13	112	5.465	0.109	-0.673
04/05/13	124	8.060	0.102	-0.879
16/05/13	136	5.270	0.119	0.207
22/05/13	142	4.103	0.150	-0.512
03/06/13	154	7.234	0.072	0.196
15/06/13	166	5.458	0.031	0.978
21/06/13	172	3.809	0.164	-0.624
03/07/13	184	3.858	0.208	0.481
15/07/13	196	2.803	0.152	-0.388
14/08/13	226	4.939	0.115	0.166
07/09/13	250	4.891	0.208	-0.770
13/09/13	256	4.033	-0.006	0.017
19/09/13	262	5.413	0.136	-0.512
07/10/13	280	5.519	0.013	NM
13/10/13	286	3.670	0.133	-0.517
19/10/13	292	3.176	0.110	-0.363
06/11/13	310	6.150	0.061	0.005
06/12/13	340	6.464	0.007	NM
18/12/13	352	7.217	0.168	-0.188
24/12/13	358	4.728	0.108	NM

TABLE IV.2 – Données mesurées des $\delta^{34}\text{S}$, $\Delta^{33}\text{S}$ et $\Delta^{36}\text{S}$ dans les échantillons d'aérosols de la station 06 à Montréal pour les différents jours de l'année. Le NM (Non mesuré) pour le $\Delta^{36}\text{S}$ est dû à une analyse suivant le protocole pour analyser les nanomoles. Pour rappel, ce type d'analyse ne permet pas d'obtenir précisément le $\Delta^{36}\text{S}$.

Station	Jour	Station 06		
		$\delta^{34}\text{S}$ $\pm 0.1\text{‰}$ (1σ)	$\Delta^{33}\text{S}$ $\pm 0.005\text{‰}$ (1σ)	$\Delta^{36}\text{S}$ $\pm 0.1\text{‰}$ (1σ)
10/01/13	10	6.948	0.019	-0.145
16/01/13	16	8.062	0.013	0.150
03/02/13	34	9.151	0.128	-0.396
15/02/13	46	7.455	0.060	0.077
21/02/13	52	6.615	-0.031	0.241
05/03/13	64	11.037	0.091	NM
17/03/13	76	11.292	0.003	-0.032
04/04/13	94	7.932	0.066	NM
16/04/13	106	7.581	0.053	0.002
22/04/13	112	7.542	0.083	-0.443
16/05/13	136	6.440	0.114	0.015
22/05/13	142	4.437	0.124	0.176
03/06/13	154	5.033	0.075	-0.188
15/06/13	166	6.370	0.046	0.497
21/06/13	172	5.798	0.194	-0.603
09/07/13	190	4.645	0.155	0.061
15/07/13	196	4.554	0.176	-0.249
21/07/13	202	5.896	-0.007	-0.079
08/08/13	220	5.066	0.070	-0.457
14/08/13	226	5.885	0.171	-0.234
20/08/13	232	3.645	0.319	-0.848
13/09/13	256	6.097	-0.068	0.276
19/09/13	262	6.271	0.175	-0.897
07/10/13	280	6.952	0.067	NM
13/10/13	286	2.005	0.174	-0.559
19/10/13	292	3.210	0.137	-0.257
06/11/13	310	8.361	0.028	0.149
18/11/13	322	6.122	0.001	0.718
24/11/13	328	8.720	-0.021	0.362
06/12/13	340	5.649	-0.075	-0.076
18/12/13	352	6.912	0.0108	-0.339

TABLE IV.3 – Données mesurées des $\delta^{34}\text{S}$, $\Delta^{33}\text{S}$ et $\Delta^{36}\text{S}$ dans les échantillons d'aérosols de la station 13 à Montréal pour les différents jours de l'année. Le NM (Non mesuré) pour le $\Delta^{36}\text{S}$ est dû à une analyse suivant le protocole pour analyser les nanomoles. Pour rappel, ce type d'analyse ne permet pas d'obtenir précisément le $\Delta^{36}\text{S}$.

Station 13				
Station	Jour	$\delta^{34}\text{S}$ $\pm 0.1\text{‰}$ (1σ)	$\Delta^{33}\text{S}$ $\pm 0.005\text{‰}$ (1σ)	$\Delta^{36}\text{S}$ $\pm 0.1\text{‰}$ (1σ)
10/01/13	10	5.753	0.055	0.681
16/01/13	16	8.595	-0.021	0.021
22/01/13	22	6.623	0.095	-0.092
03/02/13	34	4.996	0.155	-0.463
15/02/13	46	7.556	0.070	NM
05/03/13	64	10.563	0.060	NM
17/03/13	76	6.340	0.063	-0.335
04/04/13	94	8.084	0.073	0.480
16/04/13	106	6.554	0.067	0.309
04/05/13	124	6.953	0.019	NM
16/05/13	136	6.040	0.094	0.080
22/05/13	142	4.515	0.051	-0.484
03/06/13	154	5.527	0.063	-0.273
15/06/13	166	5.029	0.024	0.008
21/06/13	172	4.426	0.178	-0.820
03/07/13	184	3.397	0.209	-0.384
15/07/13	196	4.423	0.165	-0.359
08/08/13	220	4.843	0.054	NM
14/08/13	226	5.550	0.126	0.115
13/09/13	256	7.020	-0.020	0.437
19/09/13	262	6.203	0.138	-0.677
07/10/13	280	6.468	-0.022	-0.134
19/10/13	292	2.810	0.119	-0.411
06/11/13	310	8.607	0.003	0.036
18/11/13	322	6.655	-0.080	0.136
06/12/13	340	7.661	0.001	NM
18/12/13	352	7.927	0.148	-0.212

TABLE IV.4 – Données mesurées des $\delta^{34}\text{S}$, $\Delta^{33}\text{S}$ et $\Delta^{36}\text{S}$ dans les échantillons d'aérosols de la station 50 à Montréal pour les différents jours de l'année. Le NM (Non mesuré) pour le $\Delta^{36}\text{S}$ est dû à une analyse suivant le protocole pour analyser les nanomoles. Pour rappel, ce type d'analyse ne permet pas d'obtenir précisément le $\Delta^{36}\text{S}$.

Station 50				
Station	Jour	$\delta^{34}\text{S}$ $\pm 0.1\text{‰}$ (1σ)	$\Delta^{33}\text{S}$ $\pm 0.005\text{‰}$ (1σ)	$\Delta^{36}\text{S}$ $\pm 0.1\text{‰}$ (1σ)
10/01/13	10	6.980	0.023	0.848
16/01/13	16	6.501	-0.002	-0.115
22/01/13	22	5.555	0.072	-0.316
03/02/13	34	5.005	0.123	-0.206
15/02/13	46	3.606	0.110	NM
22/02/13	53	5.488	0.027	-0.001
05/03/13	64	7.770	0.224	0.220
23/03/13	81	11.007	-0.018	0.046
16/04/13	106	6.885	0.052	0.168
22/04/13	112	8.560	0.062	-0.271
04/05/13	124	7.664	0.068	0.581
16/05/13	136	5.320	0.110	0.053
22/05/13	142	4.537	0.101	-0.365
03/06/13	154	3.959	0.072	0.160
15/06/13	166	6.329	0.019	0.080
21/06/13	172	3.658	0.197	-0.320
03/07/13	184	3.796	0.180	-0.383
15/07/13	196	5.528	0.168	-0.195
21/07/13	202	5.501	0.048	-0.010
08/08/13	220	8.152	0.058	0.101
14/08/13	226	5.775	0.160	0.217
20/08/13	232	3.605	0.316	-0.299
07/09/13	250	3.055	0.240	0.209
19/09/13	262	6.554	0.002	0.072
07/10/13	280	5.813	0.043	0.138
13/10/13	286	3.709	0.085	-0.293
19/10/13	292	3.272	0.129	-0.513
06/11/13	310	8.761	0.038	-0.326
18/11/13	322	5.159	-0.004	0.321
24/11/13	328	9.654	-0.008	0.628
06/12/13	340	5.893	0.024	0.033
18/12/13	352	7.289	0.157	-0.422
24/12/13	358	3.720	0.086	-0.057

TABLE IV.5 – Données mesurées des $\delta^{34}\text{S}$, $\Delta^{33}\text{S}$ et $\Delta^{36}\text{S}$ dans les échantillons d'aérosols de la station 98 à Montréal pour les différents jours de l'année. Le NM (Non mesuré) pour le $\Delta^{36}\text{S}$ est dû à une analyse suivant le protocole pour analyser les nanomoles. Pour rappel, ce type d'analyse ne permet pas d'obtenir précisément le $\Delta^{36}\text{S}$.

Station 98				
Station	Jour	$\delta^{34}\text{S}$ $\pm 0.1\text{‰} (1\sigma)$	$\Delta^{33}\text{S}$ $\pm 0.005\text{‰} (1\sigma)$	$\Delta^{36}\text{S}$ $\pm 0.1\text{‰} (1\sigma)$
10/01/13	10	6.469	0.041	0.782
16/01/13	16	4.425	0.068	NM
22/01/13	22	6.862	0.143	-0.135
03/02/13	34	3.223	0.216	0.029
15/02/13	46	4.211	0.096	-0.067
05/03/13	64	7.946	0.165	1.038
17/03/13	81	4.615	0.063	0.682
04/04/13	94	7.017	0.104	-0.770
16/04/13	106	5.043	0.073	0.189
22/04/13	112	4.067	0.170	-0.447
04/05/13	124	6.319	0.150	-0.520
16/05/13	136	4.966	0.175	-0.257
22/05/13	142	2.368	0.109	-0.294
03/06/13	154	5.856	0.115	1.317
15/06/13	166	6.302	0.043	0.528
21/06/13	172	3.480	0.295	-0.533
03/07/13	184	3.855	0.263	-0.277
15/07/13	196	3.007	0.250	-0.303
08/08/13	220	4.277	0.126	0.304
14/08/13	226	4.257	0.245	0.000
07/09/13	250	5.291	0.287	-0.027
13/09/13	256	4.387	0.076	1.751
19/09/13	262	4.712	0.218	-1.082
07/10/13	280	4.757	0.058	-0.038
13/10/13	286	3.773	0.144	-0.222
19/10/13	292	2.862	0.133	0.035
06/11/13	310	6.654	0.092	0.109
18/11/13	322	4.564	-0.022	0.048
24/11/13	328	6.361	-0.004	NM
06/12/13	340	2.473	0.020	-0.234
18/12/13	352	3.276	0.341	-0.462
24/12/13	358	5.270	0.120	0.336

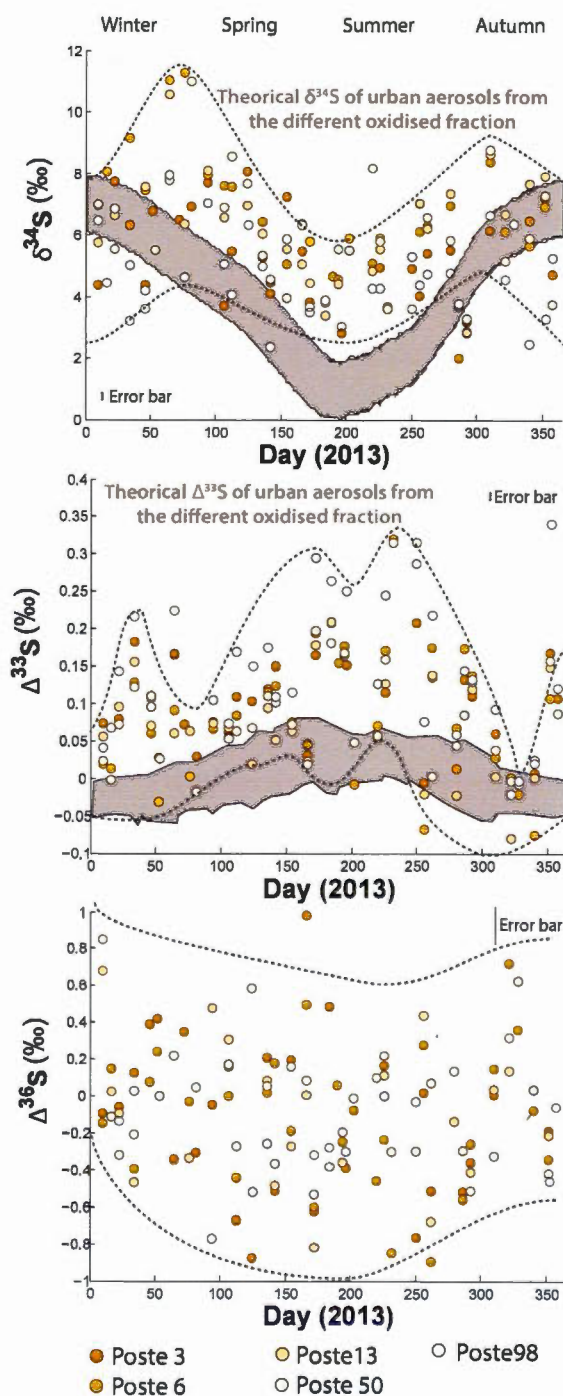


FIGURE IV.4 – Variation du $\delta^{34}\text{S}$ et du $\Delta^{33}\text{S}$ en fonction du temps pour des échantillons prélevés dans les différentes stations. La bande grise est la prédiction du $\delta^{34}\text{S}$ et $\Delta^{33}\text{S}$ des sulfates si ces derniers ne sont soumis qu'à des processus d'oxydation. Elle est calculée à partir de la fraction oxydée par OH, H_2O_2 et $\text{O}_2 + \text{TMI}$ au cours du temps [Harris et al., 2013a]

hiver. Les valeurs de $\Delta^{36}\text{S}$ semblent également montrer, bien que la barre d'erreur soit plus grande, une variation avec une décroissance jusqu'à -1‰ au début de l'été, pour ensuite réaugmenter à la fin de l'année jusqu'à une valeur de 1‰ .

L'étude de Harris et al. [2013a] s'est intéressée aux variations saisonnières de $\delta^{34}\text{S}$ et $\Delta^{33}\text{S}$ pour un milieu urbain à 45°N . Ils ont utilisé un modèle de boîte de cinétique et chimique dans lesquelles sont incorporées les coefficients de fractionnements pour les isotopes du soufre. Ce modèle représenté en gris dans la Figure IV.4 considère les variations uniquement liées aux trois différentes voies d'oxydation OH, H_2O_2 et TMI. Dans leur modèle, l'oxydation à partir des trois voies d'oxydation participe à l'oxydation totale de 43% du SO_2 . La variabilité annuelle des fractions de SO_2 oxydé par chacune des voies a été estimée à partir des contributions annuelles moyennes déterminées par Sofen et al. [2011] et Alexander et al. [2009] ainsi que de la concentration des oxydants en fonction de l'heure sur une année. Le modèle tient ainsi compte des effets diurnes et nocturnes qui peuvent favoriser l'une des voies. Les auteurs n'ont cependant pas effectué cet exercice pour le $\Delta^{36}\text{S}$ d'où l'absence de modèle dans la Figure IV.4.

Dans les deux cas ($\delta^{34}\text{S}$ et $\Delta^{33}\text{S}$) étudiés par Harris et al. [2013a], nous observons que les grandes tendances observées dans nos échantillons présentent des similitudes avec celles prédites par leur modèle. En effet, nous observons les mêmes variations mais à des amplitudes différentes. Si la différence d'amplitude du $\delta^{34}\text{S}$ pourrait être expliquée par une différence de combustibles, fonction de la géographie, nous observons cependant une augmentation du $\delta^{34}\text{S}$ en début d'hiver que le modèle ne prédit pas. De même, l'anomalie en $\Delta^{33}\text{S}$ enregistrée en hiver - Décembre-Janvier - atteignant des valeurs de 0.2‰ n'est pas expliquée par le modèle alors que le reste de l'année l'est assez bien. Le modèle explique donc assez bien les observations au premier ordre mais il existe des différences significatives.

Il est ainsi légitime de se demander si ces différences peuvent être expliquées par une dominance des sources locales (soit non représentatives des émissions globales) ou si les sulfates analysés à Montréal résultent de processus atmosphériques non identifiés par Harris et al. [2013a]. Les données obtenues dans le chapitre 3 permettent de réfuter l'hypothèse d'une présence exclusive d'aérosols primaires, issus par exemple de la combustion puisqu'elle ne permet pas d'expliquer les anomalies rencontrées d'une amplitude de 0.2 ‰. De plus l'homogénéité des valeurs entre les différentes stations suggère que les aérosols proviennent d'une échelle plus régionale. Les sulfates caractérisés par ces fortes anomalies en $\Delta^{33}\text{S}$ ont ainsi été vraisemblablement produits en partie dans l'atmosphère et apportés sur l'île de Montréal.

Afin de mieux caractériser ces aérosols, nous avons décidé de nous focaliser sur la station 98. Bien que les signatures isotopiques entre les différentes stations soient dans l'ensemble homogènes, celles mesurées dans cette station présentent les anomalies en $\Delta^{33}\text{S}$ les plus élevées tant en hiver et en été. De plus, cette station, située sous les vents dominants, échantillonne les aérosols provenant de l'extérieur de l'île de Montréal et sert de station témoin aux riverains afin de contraindre la pollution diffuse. De fait, en contraignant l'origine des signatures des aérosols prélevés dans la station 98, il sera plus aisé de mieux comprendre les processus générant ces fortes anomalies en $\Delta^{33}\text{S}$.

IV.3.2 Analyse des éléments chimiques inorganiques

Les analyses chimiques en éléments et espèces majeurs (Na, NH_4 , K, Ca, Mg, F, Cl, NO_3 , P, et S) ont été effectuées pour la station 98 et sont présentées en Tableau IV.6. Les analyses chimiques seront discutées de deux façons ; la première prenant en compte les rapports entre les différents éléments et en les comparant

TABLE IV.6 – Analyse des concentrations des éléments majeurs dans nos filtres exprimées en $\mu\text{g}/\text{m}^3$ de la station 98. Les valeurs DL témoignent d'une concentration en deçà de la limite de détection.

Date	S	Na	NH ₄	K	Ca	Mg	F	Cl	NO ₃	P
$\mu\text{g}/\text{m}^3$										
10/01/13	0.160	0.203	0.002	0.021	0.017	0.006	0.009	0.016	0.037	0.000
16/01/13	0.252	0.267	DL	0.027	0.076	0.010	0.004	0.011	0.218	0.014
15/02/13	0.385	0.351	0.002	0.026	0.030	0.008	0.004	0.011	0.178	0.000
17/03/13	0.159	0.264	0.002	0.026	0.038	0.010	0.004	0.051	0.096	0.000
16/04/13	0.413	0.277	0.013	0.143	DL	0.003	0.005	0.012	0.081	0.014
22/04/13	0.405	0.273	0.004	0.027	0.113	0.011	0.004	0.011	0.091	0.014
22/05/13	0.557	0.256	0.018	0.000	DL	0.003	0.004	0.009	0.147	0.016
15/06/13	0.286	0.211	0.030	0.027	0.037	0.008	0.004	0.012	0.042	0.000
08/08/13	0.336	0.316	0.001	0.025	0.067	0.012	0.007	0.140	0.079	0.012
13/09/13	0.051	0.159	0.013	0.020	DL	0.003	0.004	0.010	0.020	0.015
07/10/13	0.347	0.325	0.002	0.031	0.019	0.009	0.006	0.013	0.059	0.014
13/10/13	0.597	0.340	0.002	0.044	0.093	0.015	0.004	0.007	0.054	0.014
19/10/13	0.726	0.323	0.015	0.061	0.089	0.015	0.004	0.009	0.073	0.014
06/11/13	0.289	0.322	0.018	0.179	0.014	0.003	0.006	0.014	0.311	0.000
18/11/13	0.172	0.202	0.002	0.028	0.013	0.007	0.004	0.011	0.033	0.000
24/11/13	0.046	0.100	DL	0.003	0.133	0.00	DL	DL	0.081	DL
06/12/13	0.352	DL	0.055	0.025	DL	0.003	0.042	0.032	0.158	0.000
24/12/13	0.130	0.157	DL	0.005	0.103	0.000	DL	DL	0.149	DL
22/01/13	0.232	0.704	0.003	0.038	0.122	0.012	0.004	0.540	0.358	0.000
03/02/13	0.613	0.397	0.007	0.042	0.077	0.013	0.012	0.011	0.187	0.000
05/03/13	0.232	0.348	0.001	0.029	0.046	0.014	0.004	0.021	0.351	0.013
04/04/13	0.357	0.326	0.043	0.027	0.055	0.009	0.005	0.025	0.101	0.018
04/05/13	0.320	0.296	0.002	0.031	0.129	0.016	0.006	0.010	0.161	0.017
16/05/13	0.240	0.225	0.001	0.020	0.071	0.010	0.005	0.014	0.055	0.016
03/06/13	0.267	0.252	0.003	0.028	0.041	0.008	0.004	0.011	0.048	0.015
21/06/13	0.453	0.294	0.013	0.033	0.125	0.013	0.007	0.013	0.140	0.015
03/07/13	0.665	0.519	0.011	0.092	0.177	0.022	0.009	0.009	0.103	0.014
15/07/13	0.532	0.378	0.005	0.048	0.149	0.016	0.007	0.009	0.077	0.014
14/08/13	0.173	0.208	0.012	0.055	DL	0.003	0.004	0.010	0.027	0.015
07/09/13	0.338	0.266	0.003	0.048	0.068	0.012	0.004	0.010	0.098	0.014
19/09/13	0.403	0.281	0.002	0.044	0.214	0.016	0.009	0.011	0.155	0.013
18/12/13	0.681	0.465	0.014	0.062	0.065	0.016	0.004	0.014	0.529	0.000

à deux référentiels, l'eau de mer (edm) et la croûte supérieure (uc), la deuxième en terme de facteur d'enrichissement par rapport aux deux même référentiels afin de s'affranchir de l'effet de dilution ainsi que des *spurious correlations* qu'aurait pu engendrer la première méthode. Les compositions de l'eau de mer étant bien contraintes en élément majeur, il est possible de normaliser la plupart des éléments par rapport au Na.

La contribution de la croûte est généralement effectuée à partir d'éléments tels que le Si, Fe ou encore Al. Cependant, en raison d'un manque de temps, les analyses nécessaires n'ont pas pu être effectuées. Ainsi, la contribution de la croûte est déterminée dans notre étude par un élément chimique généralement peu utilisé, le Ca puisque ce dernier est fortement influencé par l'activité anthropique et plus précisément les cimenteries. De fait, le facteur d'enrichissement par rapport à la croûte sera considéré comme la borne supérieure où l'activité anthropique est prise en compte. La concentration du Ca devrait être de fait plus basse, le rapport devant être plus élevé dans le cas d'une contribution unique de la croûte.

IV.4 Discussion

IV.4.1 Provenance des masses d'air

Il est possible de s'intéresser aux trajectoires qu'ont eues les aérosols appelées rétro-trajectoires dans la troposphère. La troposphère peut être divisée en deux sous-couches : (1) la couche limite de l'atmosphère définie comme étant la fine partie de la troposphère influencée par la présence du sol. Elle est d'épaisseur variable allant de quelques centaines de mètres à kilomètres dépendamment des conditions météorologiques et de la journée et (2) la troposphère libre.

Les rétro-trajectoires des aérosols ont été déterminées sur trois jours par le logiciel

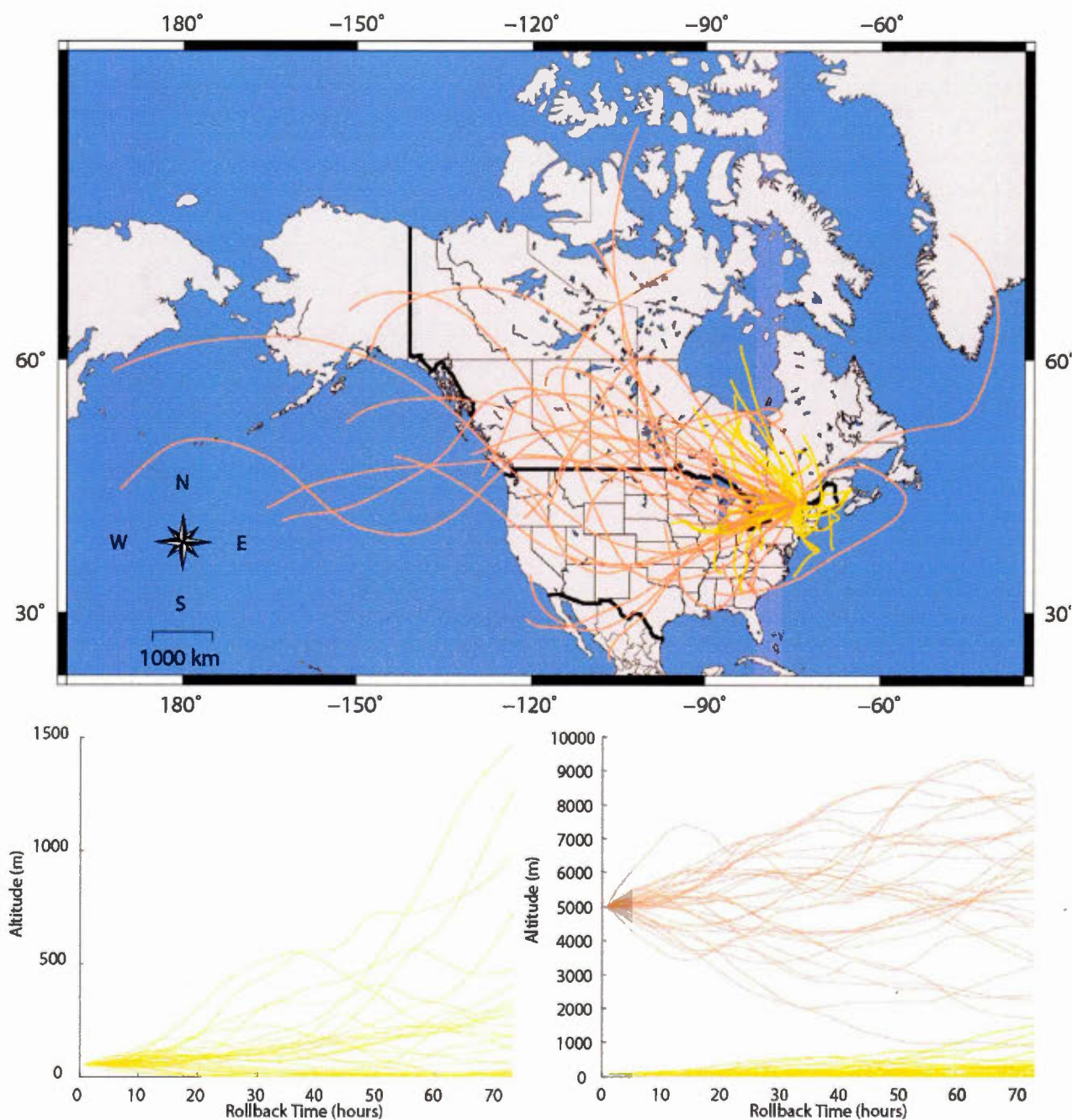


FIGURE IV.5 – Rétro-trajectoires sur 3 jours des aérosols prélevés dans la station de fond, calculées par HYSPLIT. Pour chaque échantillon ($n = 32$), la trajectoire en jaune est calculée à 50 m, alors que celle représentée en orange est calculée à 5000 m. La figure a été créée avec Generic Mapping Tools. Les altitudes sont également reportées pour les modélisations effectuées.

HYSPLIT pour deux altitudes : 50 m , en jaune et 5000 m, en orange sur la Figure IV.5, représentant respectivement une altitude dans la couche limite, et une dans la troposphère libre sur le site de Montréal de coordonnées -74.00°W 45.00°S . Les données météorologiques pour chaque mois de l'année servant au calcul des rétro-trajectoires proviennent du Global Data Assimilation system (GDAS), disponibles sur le site de la NOAA (<http://ready.arl.noaa.gov/HYSPLIT.php>).

Le lecteur gardera en mémoire que HYSPLIT ne prend pas la turbulence ni la convection en compte. De fait le logiciel HYSPLIT permet seulement de déterminer la provenance de la masse d'air. De plus, les rétro-trajectoires au delà de 5 jours ne sont pas toujours fiables avec le logiciel, mais le lecteur gardera en mémoire que le temps de résidence dans l'atmosphère des sulfates est de l'ordre de cinq jours. Alors que les rétro-trajectoires à 50 m sont globalement concentrées à l'est de l'Amérique du Nord, celles à 5000 m sont éparses et montrent plus de diversité en traversant toute l'Amérique du Nord depuis l'Océan Pacifique. Les rétro-trajectoires déterminées à ces deux altitudes montrent toutefois que les masses d'air proviennent essentiellement de l'Ouest.

IV.4.2 L'influence de l'eau de mer

Les analyses montrent la présence de sels ou NaCl dans tous nos échantillons. Au vue de notre site d'étude, il est nécessaire de s'assurer que le sel observé ne provient pas des sels utilisés en hiver en Amérique du Nord afin de limiter la formation de verglas. Dans ce cas, la quantité de sel devrait être plus importante en hiver qu'en été. Cependant la concentration en Na est sensiblement identique au cours du temps suggérant que le Na présent dans les aérosols est omniprésent. Il serait donc d'origine marine (Figure IV.6). Cette observation confirme l'intérêt de travailler sur HYSPLIT pour une altitude de 5000 m, puisqu'au vu des rétrotrajectoires

effectuées sur 3 jours, et en extrapolant à la durée de vie des aérosols (environ 8 jours) dans l'atmosphère, tous nos échantillons traversent une zone marine. De

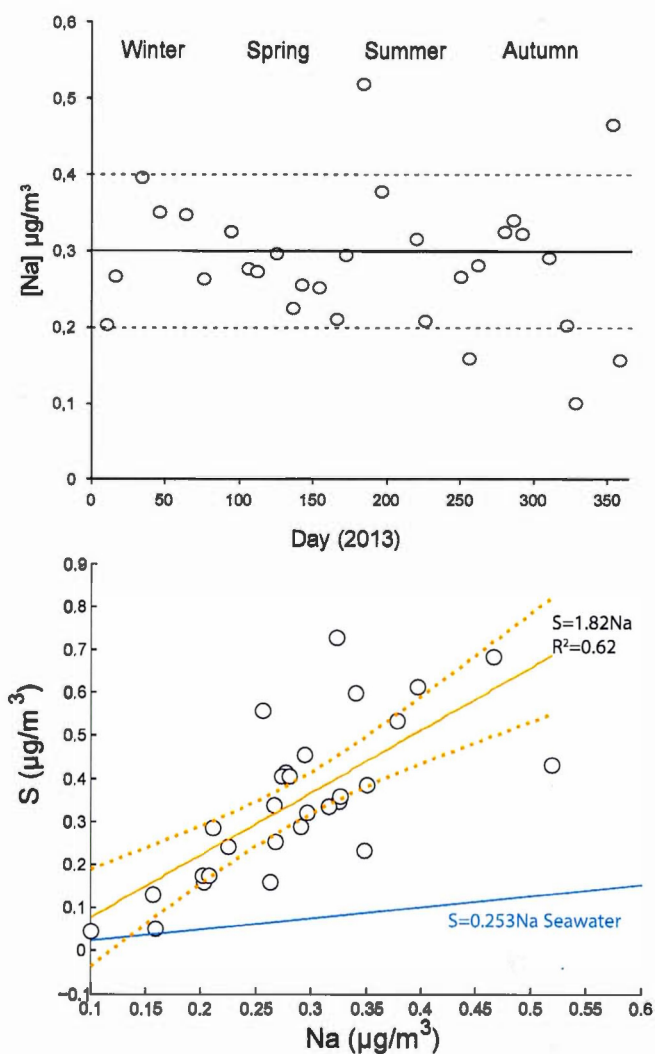


FIGURE IV.6 – : (A) Concentration du Na en fonction du temps mesurée dans les aérosols prélevés à la station 98 de Montréal. (B) Concentration du Na en fonction du S. Le rapport étant différent de 1, on en déduit une source extérieure en sulfate.

fait, la proportion de sulfates marins parmi les sulfates prélevés dans les aérosols peut être déduite. Bien que le Na soit corrélé avec le S, la pente n'est pas de 0.252 ce qui témoigne de la présence d'une source supplémentaire (Figure IV.6).

Le facteur d'enrichissement (S/Na) calculé dans nos échantillons par rapport à l'eau de mer est en moyenne, à l'exception d'un échantillon, proche de 4.5 nous confirmant la présence de sources supplémentaires de soufre. L'analyse de Na permet de déterminer la signature isotopique en s'affranchissant de la contribution de l'eau de mer. La quantité de sulfates provenant des sels de mer (*Sea Salt-sulfate* ou SS-S) est déterminée par la relation :

$$[SS - s] = 0.252[Na] \quad (IV.1)$$

La quantité de sulfates ne provenant pas des sels de mer (*Non Sea Salt-sulfate* ou NSS-s) est déterminée comme la différence entre :

$$[NSS - s] = [S_{total}] - [SS - s] \quad (IV.2)$$

L'ajout des SS-s est apparenté à une réaction de mélange. Il est ainsi possible de déterminer le $\delta^{34}S_{NSS-s}$ selon :

$$\delta^{34}S_{NSS-s} = \frac{\delta^{34}S_{total} - (1 - X_A)\delta^{34}S_{SS-s}}{X_A} \quad (IV.3)$$

Avec X_A la proportion de NSS-sulfate définie telle que $X_A = [NSS - s]/[S_{total}]$, et $\delta^{34}S_{SS-s} = 21\text{‰}$. La même réaction est utilisée pour déterminer le $\delta^{33}S_{NSS-sulfate}$. Enfin le $\Delta^{33}S_{NSS-s}$ est déterminé selon la définition du Δ soit :

$$\Delta^{33}S_{NSS-s} = \delta^{33}S_{NSS-s} - \left(\left(\frac{\delta^{34}S_{NSS-s}}{1000} + 1 \right)^{0.515} - 1 \right) * 1000 \quad (IV.4)$$

L'ensemble des paramètres est reporté dans le tableau IV.7. Dans l'ensemble, 90 % du soufre ne provient pas de l'eau de mer. En s'affranchissant de la contribution de l'eau de mer, les anomalies en $\Delta^{33}S_{NSS-s}$ varient de 0.01 à 1.6 ‰ avec une

TABLE IV.7 – Analyse des concentrations des éléments majeurs dans nos filtres exprimées en $\mu\text{g}/\text{m}^3$ de la station 98. Les valeurs DL témoignent d'une concentration en deçà de la limite de détection.

Date	[SS-s] $\mu\text{g}/\text{m}^3$	[NSS-s] $\mu\text{g}/\text{m}^3$	NSS-s %	$\delta^{34}\text{S}_{\text{NSS-s}}$ ‰	$\delta^{33}\text{S}_{\text{total}}$ ‰	$\delta^{33}\text{S}_{\text{NSS-s}}$ ‰	$\Delta^{33}\text{S}_{\text{NSS-s}}$ ‰
10/01/13	0.034	0.13	79	2.334	3.369	1.385	0.184
16/01/13	0.050	0.20	80	0.114	2.345	0.268	0.209
15/02/13	0.074	0.31	82	0.198	2.263	0.334	0.232
17/03/13	0.049	0.11	69	-3.069	2.438	-1.264	0.318
16/04/13	0.052	0.36	87	2.591	2.668	1.490	0.156
22/04/13	0.051	0.35	87	1.465	2.263	1.022	0.268
22/05/13	0.047	0.51	92	0.561	1.328	0.456	0.166
15/06/13	0.036	0.25	88	4.071	3.285	2.215	0.120
08/08/13	0.062	0.27	82	0.264	2.328	0.406	0.270
13/09/13	0.022	0.03	56	-9.390	2.334	-4.299	0.550
07/10/13	0.064	0.28	81	0.839	2.506	0.618	0.186
13/10/13	0.068	0.53	89	1.424	2.086	0.962	0.228
19/10/13	0.064	0.66	91	1.020	1.606	0.720	0.195
06/11/13	0.056	0.23	81	2.984	3.616	1.768	0.232
18/11/13	0.033	0.14	81	0.366	2.327	0.284	0.095
24/11/13	0.008	0.04	83	3.206	3.269	1.746	0.096
06/12/13	NC	NC	NC	NC	NC	NC	NC
24/12/13	0.040	0.15	79	0.858	2.832	0.406	0.270
22/01/13	0.160	0.072	31	-26.766	3.673	-12.193	1.688
03/02/13	0.082	0.530	87	0.306	1.875	0.486	0.329
05/03/13	0.070	0.162	70	1.871	4.251	1.413	0.450
04/04/13	0.065	0.292	82	3.708	3.713	2.144	0.236
04/05/13	0.057	0.263	82	2.911	3.401	1.789	0.291
16/05/13	0.039	0.201	84	1.656	2.730	1.159	0.306
03/06/13	0.046	0.221	83	2.502	3.128	1.531	0.243
21/06/13	0.057	0.396	88	0.835	2.086	0.839	0.409
03/07/13	0.113	0.551	83	0.129	2.248	0.488	0.422
15/07/13	0.078	0.455	85	-0.238	1.798	0.257	0.380
14/08/13	0.035	0.138	80	-0.212	2.436	0.325	0.434
07/09/13	0.049	0.289	85	2.432	3.009	1.674	0.422
19/09/13	0.053	0.350	87	2.089	2.643	1.403	0.327
18/12/13	0.100	0.571	85	0.061	2.027	0.518	0.487

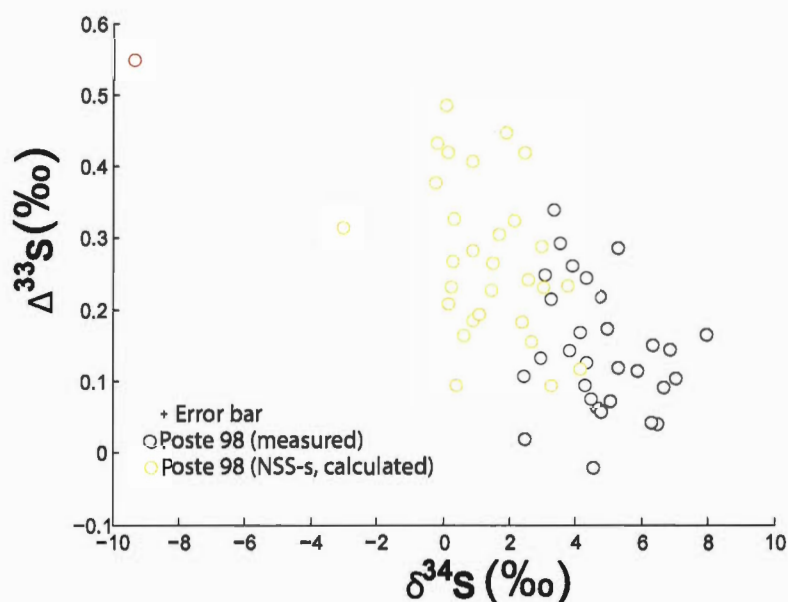


FIGURE IV.7 – Comparaison entre les $\delta^{34}\text{S}_{\text{total}}$ - $\Delta^{33}\text{S}_{\text{total}}$ et $\delta^{34}\text{S}_{\text{NSS-s}}$ - $\Delta^{33}\text{S}_{\text{NSS-s}}$ dans les aérosols prélevés dans la station 98. Les signatures NSS-s présentent de plus faibles variations en $\delta^{34}\text{S}$ et des anomalies plus élevées en $\Delta^{33}\text{S}$. La correction des signatures isotopiques en enlevant la contribution de l'eau de mer diminue ainsi le $\delta^{34}\text{S}$ et augmente les anomalies en $\Delta^{33}\text{S}$.

moyenne à 0.28 ‰ (Figure IV.7). La valeur de 1.6 ‰ (22 Janvier 2013) n'a pas été prise en compte dans la moyenne étant donné qu'il s'agit de l'unique échantillon caractérisé par une telle anomalie. Nous notons également que cet échantillon est le seul à avoir une forte contribution de l'eau de mer (70%). Une comparaison des signatures calculées sans la contribution de l'eau de mer avec les signatures mesurées a été effectuée et montre des variations isotopiques en $\delta^{34}\text{S}$ plus faibles ainsi que des anomalies plus élevées en $\Delta^{33}\text{S}$ pour les NSS-s.

La correction des signatures isotopiques en enlevant la contribution de l'eau de mer diminue ainsi le $\delta^{34}\text{S}$ et augmente les anomalies en $\Delta^{33}\text{S}$. Ainsi, bien que les analyses chimiques ont été seulement effectuées sur les échantillons de la station

98, nous pouvons supposer du fait de l'homogénéité isotopique des échantillons dans les stations 03, 06, 13, 50, mais aussi de leur proximité géographique, que ces derniers sont également influencés par une contribution d'eau de mer. Leurs signatures isotopiques, tout comme pour les échantillons de la station 98, devraient avoir une gamme de $\delta^{34}\text{S}$ plus faible comprise entre 0 et 4 ‰ et une gamme de $\Delta^{33}\text{S}$ plus élevée de 0.1 à 0.5 ‰.

IV.4.3 Une possible distinction des différents types d'aérosols ?

Le couplage de la multi-isotopie du soufre avec la chimie semble ouvrir une nouvelle série de questions sur l'état des aérosols. En effet, la Figure IV.8 semble montrer la présence de deux tendances, qui ont été arbitrairement représentées en bleu et rouge. La population d'aérosols bleue dégage les plus fortes anomalies de $\Delta^{33}\text{S}$ jusqu'à atteindre 0.35 ‰ (non corrigées des SS-s) alors que la population d'aérosols rouge semble montrer des anomalies $\Delta^{33}\text{S}$ jusqu'à 0.15 ‰ (non corrigées des SS-s).

Cette gamme d'anomalies allant jusqu'à 0.35 ‰ n'est toutefois pas inconnue [Romero and Thiemens, 2003]. Dans leur étude, les aérosols de tailles 1/10^{ème} de microns présentent des anomalies jusqu'à 0.5 ‰ alors que les aérosols de tailles 1 à 10 microns ne présentent pas d'anomalies. Pour rappel, les aérosols secondaires (de tailles 3 nm à 1 µm) sont issus de processus chimiques incluant la photochimie ou encore l'oxydation du SO_2 tandis que les aérosols primaires (de tailles supérieures à 1 µm) sont issus de processus tels que l'abrasion avec l'implication de poussières désertiques, de sel de mer ou encore de cendres formées par combustion.

Une hypothèse que nous émettons sur la base des travaux de [Romero and Thiemens, 2003] est une distinction entre une population à dominance aérosols secondaires, par définition sous forme de particules fines (représentées en bleu) et une

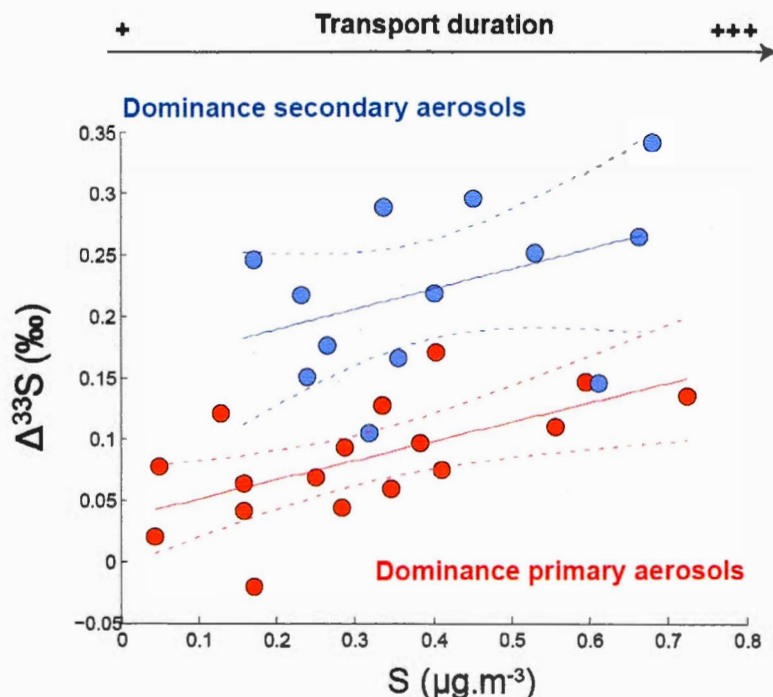


FIGURE IV.8 – Relation entre le $\Delta^{33}\text{S}$ et la concentration de S dans les aérosols. Deux tendances semblent être présentes et sont coloriées arbitrairement en bleu et rouge.

population mélangeant des aérosols secondaires et primaires présents sous forme de particules fines et grossières (en rouge). En effet, bien que les particules fines dominent la distribution en nombre, les particules grossières dominent la distribution en masse [Seinfeld and Pandis, 2012]. De fait, les aérosols primaires, dont les $\Delta^{33}\text{S}$ sont ≈ 0 ‰ (Chapitre 3), sous forme de particules fines et grossières peuvent masquer en partie l'anomalie isotopique $\Delta^{33}\text{S}$ portée par les aérosols secondaires.

Nous pouvons ainsi supposer que la population d'aérosols rouge possède comparativement plus de particules primaires que la population bleue. Les analyses de Na montrent que la contribution des sels de mer dans les deux populations est sensiblement identique (10 %). Les différences de compositions isotopiques ne reflètent ainsi pas les différentes proportions de SS-s. Une possibilité serait une contribution plus importante des poussières désertiques ou encore de produits de

combustion.

Du fait que les deux populations d'aérosols dans la station 98 présentent des concentrations en soufre sensiblement similaires, cette hypothèse implique que le temps de résidence des deux populations est différent. La population rouge serait caractérisée par des temps de résidence plus courts dans l'atmosphère, avec un apport de la concentration en soufre *via* les émissions primaires. Au contraire la population bleue serait caractérisée par un temps de résidence plus long où ces dernières se verraient enrichies en soufre via l'oxydation du SO_2 . Ce phénomène est connu également pour les suies puisque ces dernières s'enveloppent de soufre lors de leur vieillissement dans l'atmosphère [Möhler et al., 2005].

En accord avec les travaux de Romero and Thiemens [2003], les tendances reflètent différentes contributions d'aérosols primaires et secondaires. Nous distinguerons dans les prochaines discussions ces deux populations supposés d'aérosols en conservant le code couleur, bleu et rouge.

IV.4.4 Les poussières désertiques et crustales

IV.4.4.1 Une possible influence

Afin de mieux discuter la possibilité que les populations rouge et bleue soient contrôlées par des quantités variables de particules fines et grossières, les valeurs multi-isotopiques en $\delta^{34}\text{S}$ et $\Delta^{33}\text{S}$ des particules grossières désertiques ont été contraintes.

Si les modélisations effectuées par HYSPLIT permettent de montrer l'influence des sulfates marins qui sont bien contraints isotopiquement, la Figure IV.9 montre que certains aérosols pourraient provenir aussi des déserts américains. Pour illustrer notre propos, les déserts les plus importants d'Amérique du Nord ont également

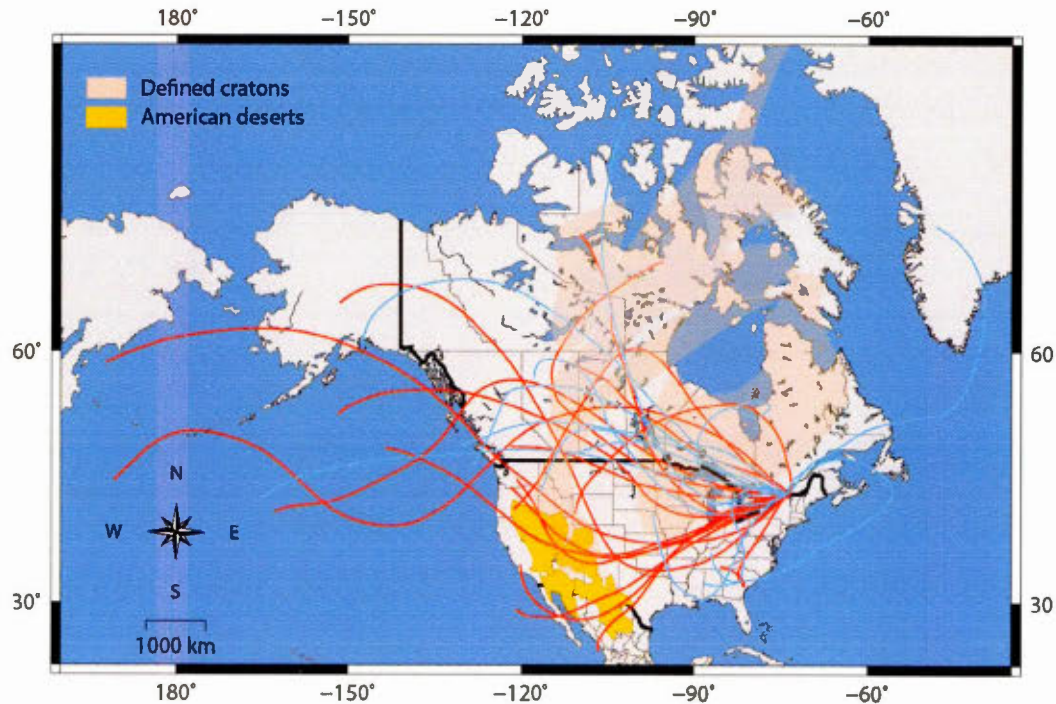


FIGURE IV.9 – Rétro-trajectoires sur 3 jours des aérosols mesurés de la station à 5000 m, calculées avec HYSPLIT. Le code couleur (rouge et bleu) représente respectivement les deux populations hypothétiques illustrant les deux tendances observées. La figure a été créée avec Generic Mapping Tools. La couleur ocre représente les différents déserts américains : le Grand Bassin, le désert de Mohave, le désert de Chihuahua et le désert de Sonoran. Les cratons, représentés en marron proviennent de l'étude de Shirey et al. [2013] L'altitude est identique à celle présentée en Figure IV.5

été représentés en figurés jaune ocre. Les coordonnées des déserts proviennent du site de Natural Earth, disponibles à l'adresse : [http : //www.naturalearthdata.com/downloads/50m-physical – vectors/](http://www.naturalearthdata.com/downloads/50m-physical-vectors/) puis représentés grâce au logiciel Generic Mapping Tools.

Les rétro-trajectoires calculées à 5000 m montrent une traversée des déserts américains pour une partie des aérosols de la population rouge (mais pas pour la population bleue) ce qui pourrait être en accord avec notre hypothèse. L'autre partie de la population rouge des aérosols ne traversant pas les déserts est celle prélevée en

automne et hiver.

Si les poussières désertiques et les sels de mers masquent les anomalies isotopiques portées par les aérosols plus fins, alors le $\Delta^{33}\text{S}$ des sulfates mesuré dans les poussières désertiques et les sels de mers devrait être proche de 0 ‰ afin de diluer l'anomalie. Des échantillons de poussières désertiques ont été analysés mais en raison d'un manque d'échantillons américains, il n'a pas été possible de déterminer directement leurs signatures isotopiques. Dès lors, afin d'avoir une idée de la variabilité en $\Delta^{33}\text{S}$ dans les poussières désertiques, une série d'échantillons de poussières désertiques dans le monde (Jordanie, Maroc, Tunisie, Chine, et Niger) a été analysée. Si le constituant majoritaire des poussières désertiques est la silice, des mesures de concentrations effectuées au préalable au Laboratoire Inter-Universitaire des Systèmes Atmosphériques (LISA) ont montré que ces poussières sont très peu concentrées en soufre (valeur maximale $\approx 0.2\%$). Ces échantillons ont été tamisés au préalable par les membres du LISA afin d'obtenir la fraction fine des poussières désertiques assimilée à la fraction transportée.

TABLE IV.8 – Données mesurées des $\delta^{34}\text{S}$, $\Delta^{33}\text{S}$ et $\Delta^{36}\text{S}$ dans différentes poussières de déserts dans le monde, prélevées par les membres du LISA.

Localisation	$\delta^{34}\text{S}$ $\pm 0.1\text{‰} (1\sigma)$	$\Delta^{33}\text{S}$ $\pm 0.005\text{‰} (1\sigma)$	$\Delta^{36}\text{S}$ $\pm 0.1\text{‰} (1\sigma)$
Douze	9.052	0.028	0.462
Niger	7.770	0.035	NM
Jordana	6.905	-0.021	NM
Matmata	6.322	0.045	NM
Chine 1	5.335	-0.009	NM
Chine 2	7.464	0.026	NM
Maroc	13.692	-0.002	0.067

IV.4.4.2 Résultats

Les résultats obtenus (Figure IV.10 et Tableau IV.8) montrent que les poussières désertiques présentent une gamme de variation en $\Delta^{33}\text{S}$ allant de -0.02 ‰ à 0.05 ‰ ; elles ne présentent pas d'anomalies significativement différentes de 0 ‰. L'eau de mer présente une valeur en $\Delta^{33}\text{S}$ de 0.03 ‰ qui est proche de la valeur de 0 ‰.

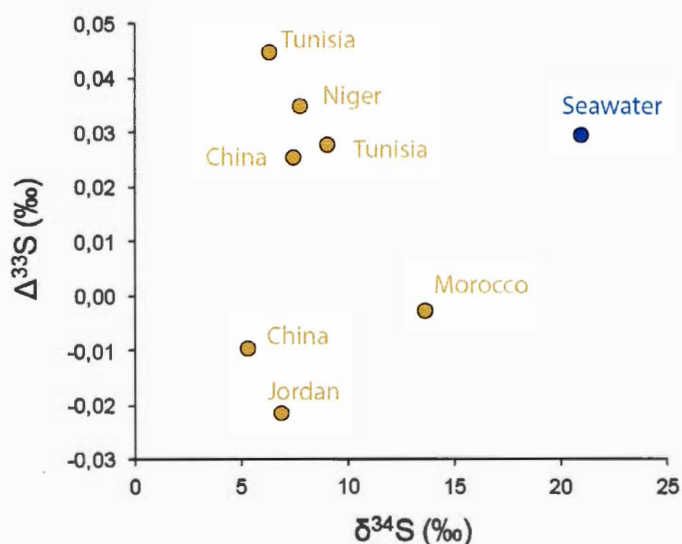


FIGURE IV.10 – Variation du $\Delta^{33}\text{S}$ et du $\delta^{34}\text{S}$ mesurés dans quelques poussières désertiques dans le monde et dans l'eau de mer. Ces échantillons, de sources naturelles, ne présentent pas d'anomalie $\Delta^{33}\text{S}$ significative.

IV.4.4.3 Discussion

La Figure IV.9 montre également que la trajectoire des aérosols pourrait passer par des cratons (figuré pourpre, modifié de [Shirey et al., 2013]). Le soufre des sédiments Archéen est caractérisé par des anomalies en $\Delta^{33}\text{S}$ positives pouvant aller jusqu'à 15 ‰ [Farquhar et al., 2003, Lyons et al., 2014]. Il serait ainsi tentant de relier les anomalies en $\Delta^{33}\text{S}$ retrouvées dans les aérosols à celles présentes dans

les cratons. Cependant l'analyse multi-isotopique du soufre dans les sédiments archéen montre que ces derniers s'alignent selon une droite de pente -0.9 [Farquhar et al., 2000a, Kaufman et al., 2007, Ono et al., 2009, Whitehouse, 2013, Farquhar et al., 2013] tandis que les échantillons d'aérosols urbains semblent suivre une pente différente (Figure IV.11). Ainsi, les données disponibles ne soutiennent pas l'idée d'un apport de soufre dans les aérosols issu de zones cratoniques.

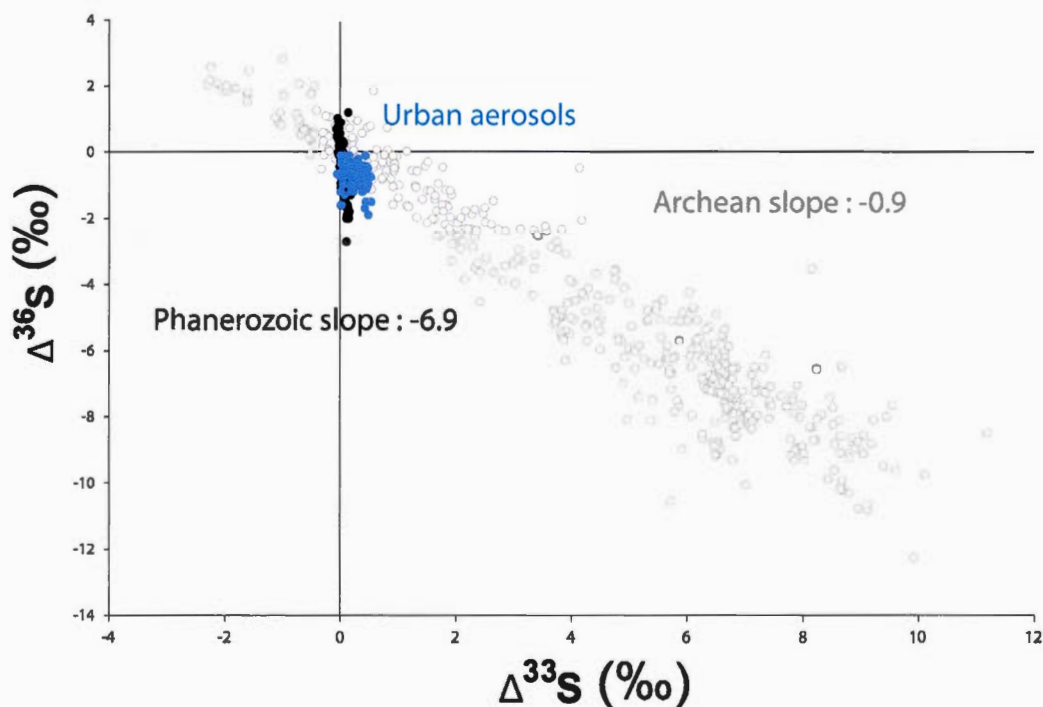


FIGURE IV.11 – Compilation des signatures isotopiques observées dans les roches archéennes (figuré gris), dans les roches au Phanérozoïque (figuré noir), et dans les aérosols urbains (figuré bleu). Les aérosols présentent une tendance bien distinctes à celles présentes à l'Archéen et au Phanérozoïque.

Les sources importantes d'aérosols primaires, sels marins, poussières désertiques et aérosols primaires issus de la combustion (Chapitre 3) ne présentent ainsi pas des anomalies en $\Delta^{33}\text{S}$ atteignant des valeurs de 0.2 ‰, ce qui nous conforte dans notre hypothèse que la population rouge est composée, comparativement à

la population bleue, de plus de particules primaires. L'analyse des échantillons des émissions primaires est alors cohérente avec l'idée que les points rouges puissent contenir plus de particules primaires désertiques et de sels marins et d'émissions anthropiques.

Conclusion partielle

Les études des rétro-trajectoires permettent de préciser que les masses d'air proviennent en majorité de l'est de l'Amérique. En dépit du fait que les mesures ont été effectuées au sol, des masses d'air provenant de la troposphère libre suggèrent d'un transport à grande échelle en traversant des zones marines et pour certaines des déserts. Aucune de ces sources ne montre de valeurs de $\Delta^{33}\text{S}$ très différentes de 0 ‰, ce qui suggère que les aérosols avec des valeurs de $\Delta^{33}\text{S}$ à hauteur de 0.3 ‰ sont formés à partir de processus secondaires. Ceci implique que les points bleus sont dominés par une fraction d'aérosols secondaires plus grande que pour les points rouges.

IV.4.5 Origine des anomalies-S

Afin de mieux contraindre les anomalies observées en soufre, une compilation des données sur des aérosols dans un environnement urbain [Guo et al., 2010, Romero and Thiemens, 2003, Shaheen et al., 2014] a été effectuée. Les aérosols dans cette compilation proviennent soit de la métropole de Pékin, de San Diego ou encore de Bakersfield. Les données obtenues à Montréal s'inscrivent bien dans la même tendance tant en $\delta^{34}\text{S}$ qu'en $\Delta^{33}\text{S}$ (Figure IV.12) et ce pour l'ensemble des stations.

Les valeurs de $\delta^{34}\text{S}$ des aérosols compilés varient de 1 à 20 ‰ tandis que la gamme de $\Delta^{33}\text{S}$ non corrigée des SS-s varie de -0.05 à 0.5 ‰. Nous rappelons aux lecteurs que les valeurs de $\Delta^{33}\text{S}$ sont significativement différentes de zéro

si elles sont supérieures à 0.005 ‰ (1σ) et attirons l'attention du lecteur sur la prédominance de signatures positives des $\Delta^{33}\text{S}$.

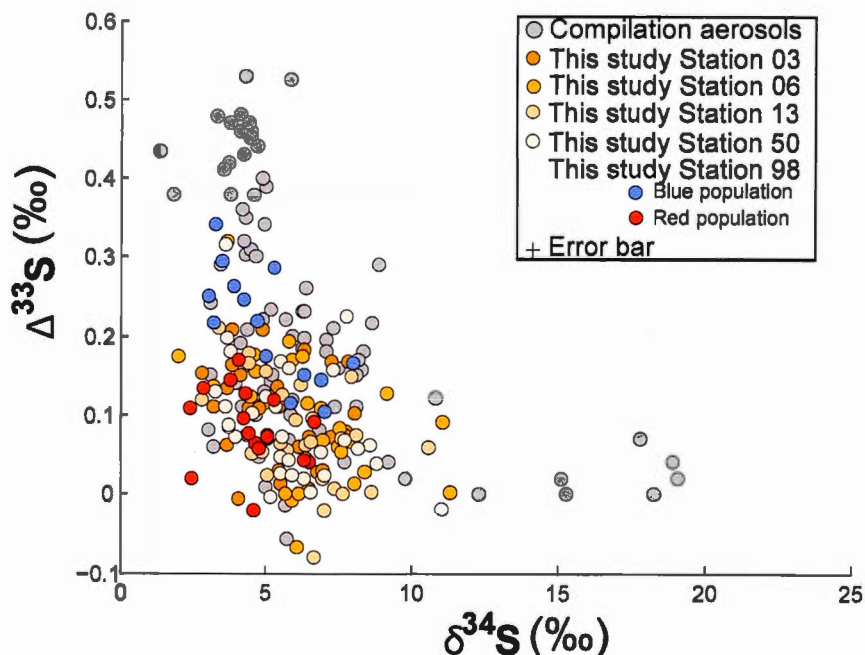


FIGURE IV.12 – Compilation des données obtenues sur des aérosols dans un environnement urbain dans différents pays. Les points gris sont les données issues de la littérature [Guo et al., 2010, Romero and Thiemens, 2003, Shaheen et al., 2014] tandis que les points bleus et rouges sont nos mesures de la station 98, les figurés jaunes étant les mesures dans les autres stations à Montréal.

Il est notamment surprenant de constater que les aérosols urbains de villes de latitudes différentes présentent une gamme de $\delta^{34}\text{S}$ aussi restreinte, variant de ≈ 4 à ≈ 10 ‰ avec une moyenne à 5 ‰ et ce, malgré le court temps de résidence du SO_2 dans l'atmosphère (2 jours). Or, les émissions de SO_2 , majoritairement anthropiques [Tomasi and Lupi, 2017], proviennent essentiellement de la combustion du charbon et du pétrole brut qui présentent une variation du $\delta^{34}\text{S}$ de -30 à 40 ‰ (Figure IV.13) selon la géographie [Allègre, 2008, Nielsen, 1974]. Ainsi, des mécanismes semblables doivent être impliqués afin d'expliquer une telle ho-

mogénéité dans les aérosols urbains, tant en $\delta^{34}\text{S}$ qu'en $\Delta^{33}\text{S}$.

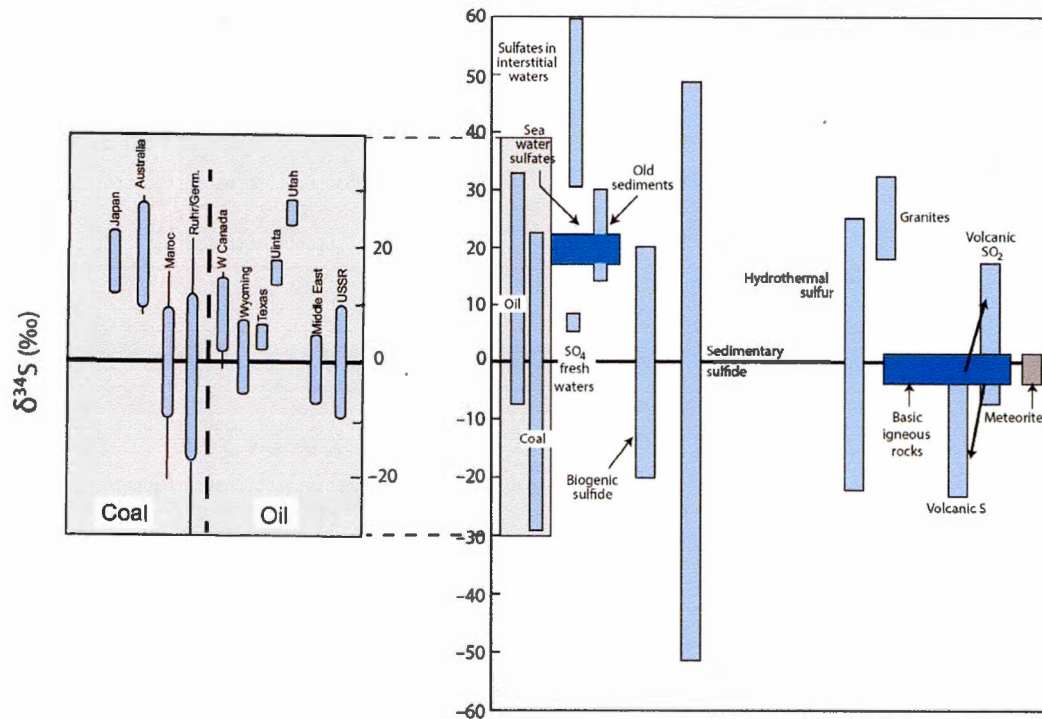


FIGURE IV.13 – Gamme de variabilité du $\delta^{34}\text{S}$ existante en fonction des différentes sources [Allègre, 2008] allant de -50 à 60 ‰. La variabilité retrouvée au sein du charbon, et du pétrole est détaillée par [Nielsen, 1974]. L'emplacement géographique est donc un paramètre permettant d'expliquer la grande gamme de $\delta^{34}\text{S}$ observée mais s'oppose en même temps à la relative homogénéité du $\delta^{34}\text{S}$ des aérosols urbains

Dans les études précédentes, les auteurs proposent que les compositions isotopiques du soufre reflètent principalement celles des sources [Becker and Hirner, 1998, Calhoun et al., 1991, Gaffney et al., 1980, Guo et al., 2016, Newman and Forrest, 1991, Nielsen, 1974, Norman et al., 2004, Premuzic et al., 1986, Smith and Batts, 1974, Wadleigh et al., 1996, Wasiuta et al., 2015]. Mais peuvent-elles à elles seules expliquer ce jeu de données ? Comment expliquer de plus la signature positive en $\Delta^{33}\text{S}$ des aérosols ? Dans ce cas existe-t-il des échantillons présentant des $\Delta^{33}\text{S}$ négatifs complémentaires, ou sommes-nous dans un cas similaire à l'Archéen

où, par bilan, il manque des échantillons avec des $\Delta^{33}\text{S}$ négatifs ?

IV.4.5.1 Le mélange entre différentes sources primaires pour expliquer la population rouge des aérosols ?

Une première hypothèse permettant d'expliquer ces données est le mélange entre différentes sources. Ce type de raisonnement est appuyé par l'étude de [Kolodziej, 2014] qui observe que le $\delta^{34}\text{S}$ du SO_2 est très similaire à celui des sulfates dans l'air suggérant de fait que le $\delta^{34}\text{S}$ des sulfates reflète directement celui de sa source. Du fait que le mélange entre deux pôles est approximé par une droite dans un diagramme $\delta^{34}\text{S}$ - $\Delta^{33}\text{S}$, d'après le principe de parcimonie, l'ensemble des points peut être expliqué par des mélanges entre trois pôles A, B et C (Figure IV.14). Ces derniers feront l'objet d'une discussion afin de tester cette hypothèse.

Le pôle A supposé partage des similitudes isotopiques avec l'eau de mer avec un $\delta^{34}\text{S}$ moyen de 21 ‰, un $\Delta^{33}\text{S}$ de 0.03 ‰ ainsi qu'un $\Delta^{36}\text{S}$ proche de 0 ‰ alors que celui de l'eau de mer est caractérisé par un $\Delta^{36}\text{S}$ de -0.2 ‰. Les deux valeurs ne sont donc pas différentes compte tenu de la précision du $\Delta^{36}\text{S}$ ($\pm 0.2, 1\sigma$). La présence de Na dans nos échantillons couplée à des signatures isotopiques en $\delta^{34}\text{S}$ et $\Delta^{33}\text{S}$ et en $\Delta^{36}\text{S}$ cohérentes avec l'eau de mer nous suggère que le pôle A pourrait être apparenté à cette source.

Les pôles B et C, par parcimonie, pourraient être caractérisés respectivement par des signatures en $\delta^{34}\text{S}$ de 5 et de 0 ‰ et des $\Delta^{33}\text{S}$ de 0.6 et de -0.1 ‰. Cette hypothèse implique que la contribution du pôle B est directement responsable pour rendre compte des fortes anomalies isotopiques en $\Delta^{33}\text{S}$. L'étude de [Romero and Thiemens, 2003] montre que les aérosols et particulièrement les particules fines présentent des $\Delta^{33}\text{S}$ variant de 0.1 à 0.5 ‰, soient les échantillons dans la partie supérieure dans notre compilation (Figure IV.12). Afin d'expliquer les signatures

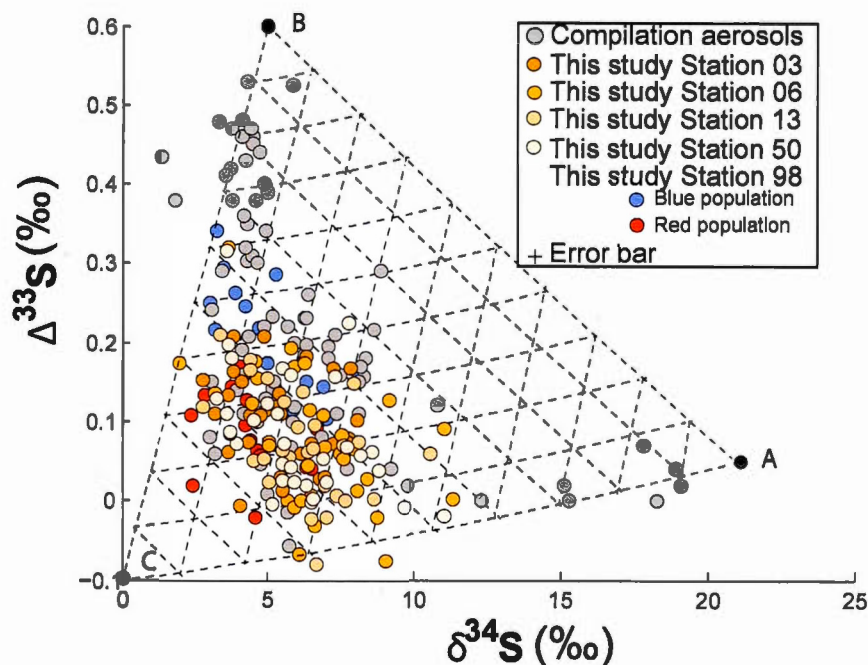


FIGURE IV.14 – Compilation des données obtenues sur des aérosols dans un environnement urbain dans différents pays. Les points gris sont les données issues de la littérature [Guo et al., 2010, Romero and Thiemens, 2003, Shaheen et al., 2014] tandis que les points bleus et rouges sont nos mesures de la station 98, les figurés jaunes étant les mesures dans les autres stations à Montréal. Dans ce diagramme, les courbes de mélanges sont approximées par des droites représentées en pointillés.

observées dans leurs échantillons d'aérosols troposphériques, les auteurs évoquent un apport d'aérosols stratosphériques de l'ordre de 10% portant des anomalies $\Delta^{33}\text{S}$ et $\Delta^{36}\text{S}$. En effet, les aérosols stratosphériques peuvent avoir incorporés des sulfates formés au dessus de la couche d'ozone par des réactions photochimiques. Les aérosols de sulfates injectés dans la stratosphère pourraient alors constituer le pôle B. Le pôle C serait caractérisé par des signatures isotopiques telles que $\delta^{34}\text{S} \simeq 0 \text{ ‰}$, $\Delta^{33}\text{S} \simeq 0.1 \text{ ‰}$ et $\Delta^{36}\text{S} \simeq 3 \text{ ‰}$. La signature en $\delta^{34}\text{S}$ est proche de celle mesurée dans les sulfates anthropiques [Norman et al., 2006] et des échantillons analysés dans le chapitre 3 tout comme le $\Delta^{33}\text{S}$ que nous avons apparenté à des

processus de combustion. Il n'est donc pas, à première vue, incohérent que le pôle C présumé soit apparenté à un pôle anthropique et à des processus de combustion.

Un moyen de discuter des différents pôles impliqués serait de débattre sur les signatures isotopiques $\delta^{34}\text{S}$ et $\Delta^{33}\text{S}$ sans la contribution du pôle A (eau de mer) calculés selon IV.3 et reportés dans le tableau IV.7. Cette manière permet de projeter nos points sur la droite BC si ces deux pôles uniques existent. Ainsi pour la station 98 et pour rappel, les résultats de $\Delta^{33}\text{S}_{\text{NSS-s}}$ présentent des valeurs élevées avec une valeur moyenne pour les échantillons de la population rouge de 0.2 ‰ et pour la population bleue une valeur moyenne de 0.35 ‰ (Figure IV.15). Les valeurs dans les deux populations de $\delta^{34}\text{S}_{\text{NSS-s}}$ présentent de faibles variations variant en moyenne de 0 à 4 ‰. Les analyses des éléments majeurs n'ayant pas été effectuées pour les autres stations il n'est pas possible de déduire leurs signatures isotopiques sans la contribution de l'eau de mer. Toutefois, nous pouvons supposer que les gammes de variabilité du $\delta^{34}\text{S}$ ainsi que du $\Delta^{33}\text{S}$ varient de la même manière que pour les échantillons de la station 98, soit une diminution du $\delta^{34}\text{S}$ et une augmentation du $\Delta^{33}\text{S}$.

Les échantillons des différentes stations, en supposant qu'ils contiennent une quantité de Na similaire à celles présentes dans la station 98 et après correction, devraient se répartir sur une gamme de $\delta^{34}\text{S}$ plus restreinte comprise entre 0 et 5 ‰ et se répartir sur une gamme de $\Delta^{33}\text{S}$ comprise entre -0.1 et 0.6 ‰. La répartition des données nous amène à réévaluer les pôles B et C avec deux pôles renommés B' et C' caractérisés par des $\delta^{34}\text{S}_{\text{NSS-s}}$ similaires variant tous deux de 0 à 5 ‰ ainsi que des $\Delta^{33}\text{S}_{\text{NSS-s}}$ caractérisés respectivement par des valeurs de 0.6 ‰ (B') et de -0.1 (C') (Figure IV.15).

Ainsi, les deux pôles B' et C' identifiés possèderaient des signatures $\delta^{34}\text{S}$ semblables (≈ 0 à 5 ‰), ce qui est relativement constant au regard des sources an-

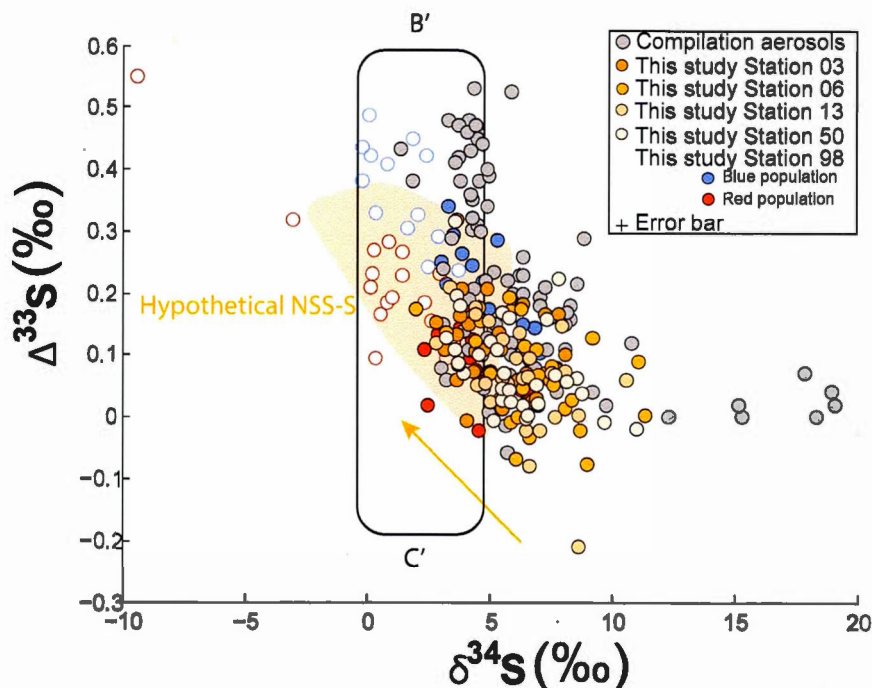


FIGURE IV.15 – Compilation des aérosols obtenus dans les différentes stations et dans la littérature. Les échantillons semblent s'aligner sur les deux nouveaux pôles B' et C'.

thropiques (-50 à 50 ‰ [Nielsen, 1974]), en accord avec les résultats du chapitre 3 qui montrent des aérosols primaires allant de 0 à 20 ‰ en $\delta^{34}\text{S}$. La contribution anthropique peut également être tracée par le processus de combustion, qui devrait fractionner les isotopes du soufre des aérosols selon une pente caractéristique de 8.9 dans un diagramme $\Delta^{33}\text{S}$ - $\Delta^{36}\text{S}$ (Chapitre 3). Une partie des échantillons de Montréal, peut être expliquée de la sorte (Figure IV.16) ; il s'agit de la population rouge définie dans la station 98 qui pour rappel est suggérée être dominée par des aérosols primaires.

De la même manière, le pôle C', supposé correspondre à un apport d'aérosols stratosphériques, serait caractérisé par des $\delta^{34}\text{S}$ variant de 0 à 5 ‰ et devrait présenter des anomalies en $\Delta^{33}\text{S}$ élevées jusqu'à 0.6 ‰. L'hypothèse d'anomalies

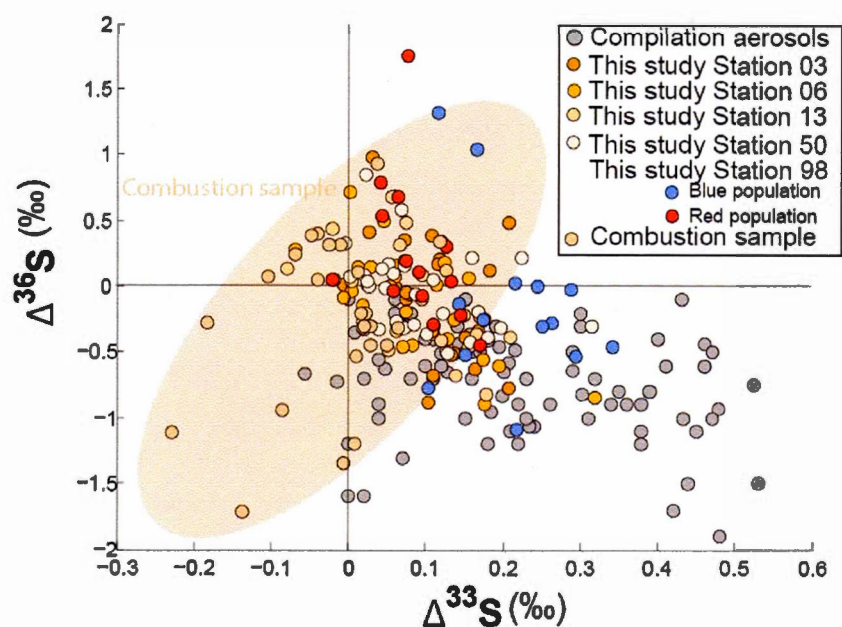


FIGURE IV.16 – Compilation des aérosols obtenus dans les différentes stations et dans la littérature. La pente de 8.9 caractérisée dans le chapitre 3 est également reportée tout comme les échantillons analysés. Une partie des compositions isotopiques des aérosols pourrait être expliquée par un mélange avec des émissions primaires prédominantes.

élevées en $\Delta^{33}\text{S}$ est soutenue par l'étude de [Ono et al. \[2013\]](#) et de [Savarino et al. \[2003\]](#), bien que les mécanismes qu'ils invoquent sont sensiblement différents.

L'étude de [Ono et al. \[2013\]](#) montre que les sulfates issus d'une expérience de photochimie du SO_2 avec une lampe Xe, et par un processus d'auto-écrantage, sont caractérisés par de fortes anomalies $\Delta^{33}\text{S}$ pouvant atteindre 10 ‰. Cette expérience de photochimie est donc capable d'expliquer une partie des signatures des aérosols stratosphériques jusqu'à présent mesurées (Figure IV.17). L'étude de [Savarino et al. \[2003\]](#) suggère plutôt une réaction photochimique du SO_2 à une longueur d'onde donnée formant du SO_2^* dans la stratosphère. Ce dernier dans une atmosphère oxydante formera du SO_3 et SO qui par oxydation formeront respectivement du SO_4 et SO_2 . Leur hypothèse est soutenue par l'expérience de photochimie réalisée par [Farquhar et al. \[2001\]](#) avec un laser à 248 nm. Ainsi, l'injection de sulfates stratosphériques portant des anomalies $\Delta^{33}\text{S}$ et $\Delta^{36}\text{S}$ dans la troposphère pourrait avoir lieu au niveau des courants jet subtropical et polaire.

Cependant, l'apport des aérosols stratosphériques dans la troposphère est actuellement estimé à $\simeq 1\%$ [[Lin et al., 2016](#)]. En considérant que les anomalies en $\Delta^{33}\text{S}$ des aérosols stratosphériques sont de 10 ‰ et que les anomalies en $\Delta^{33}\text{S}$ des aérosols troposphériques (anthropique et marins, Chapitre 3) sont approximées à 0 ‰, alors par bilan, l'apport stratosphérique ne peut expliquer une anomalie en $\Delta^{33}\text{S}$ que de 0.1 ‰. De plus, le processus d'auto-écrantage proposé par [Ono et al. \[2013\]](#) nécessaire à la formation de sulfates avec de telles signatures n'est valable que pour une colonne de SO_2 de densité supérieure à 10^{17} molécules. cm^{-2} , conditions seulement atteintes lors de fortes éruptions volcaniques telle celle du Pinatubo [[Ono et al., 2013](#), [Fioletov and McLinden, 2016](#)]. La formation de ces sulfates stratosphériques par ce processus est donc rare et ne permet pas d'expliquer les signatures isotopiques uniques, communes et retrouvées de façon pérennes dans les aérosols urbains. Le processus de photochimie proposé par [Savarino et al.](#)

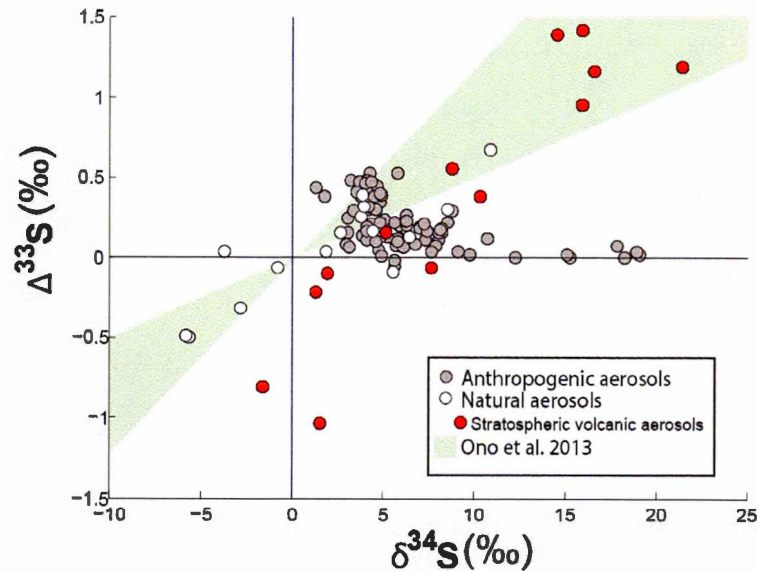


FIGURE IV.17 – Compilation des données obtenues sur des aérosols modernes urbains (gris) et naturels (blanc). Les aérosols issus du volcanisme stratosphériques ont été reportés en rouge et présentent la plus grande gamme de variations en $\Delta^{33}\text{S}$.

[2003] s'appuie sur l'étude de Farquhar et al. [2001]. Or l'étude de Danielache et al. [2012] montre que les expériences de photolyse à une longueur d'onde spécifique induisent expérimentalement des anomalies correspondant à la longueur d'onde à laquelle un isotopologue va absorber. De plus, les longueurs d'onde disponibles dans la stratosphère ne sont pas limitées à une seule valeur, montrant que l'application directe de tels résultats expérimentaux est relativement simpliste.

Ces observations tendent ainsi à montrer que l'apport de sulfates stratosphériques est un processus ne pouvant pas expliquer de fortes anomalies en $\Delta^{33}\text{S}$ dans les aérosols urbains. Cet apport ne permettrait pas non plus de rendre compte des anomalies pérennes observées dans les aérosols urbains prélevés à différentes latitudes [Guo et al., 2010, Romero and Thiemens, 2003, Shaheen et al., 2014]. L'hypothèse de mélanges entre différents pôles n'est pas totalement rejetée pour

expliquer les données des aérosols urbains. Si deux pôles peuvent être identifiés, le pôle B ne l'est pas. Nous discutons ainsi une autre hypothèse pouvant s'ajouter au processus de mélange, celui des fractionnements isotopiques associés à l'oxydation du SO_2 , sources d'aérosols secondaires permettant la génération d'anomalies en $\Delta^{33}\text{S}$ et $\Delta^{36}\text{S}$.

En conclusion, les processus de mélange rendent difficilement compte des valeurs de $\Delta^{33}\text{S}$. Le pôle hypothétique stratosphérique n'est pas quantitativement cohérent avec nos observations et un pôle stratosphérique à $\Delta^{33}\text{S} \approx 10 \text{ ‰}$ poserait le problème du bilan puisque les valeurs négatives complémentaires en $\Delta^{33}\text{S}$ restent introuvables.

IV.4.5.2 Fractionnement isotopique durant l'oxydation du SO_2 ?

Différentes voies d'oxydation du dioxyde de soufre peuvent être impliquées et à l'origine d'une variabilité en $\delta^{34}\text{S}$, $\Delta^{33}\text{S}$ et $\Delta^{36}\text{S}$. Des études expérimentales récentes ont été réalisées sur ces quatre voies d'oxydation majoritaires afin de déterminer les α^{34} , α^{33} , α^{36} impliqués à différentes températures [Harris et al., 2012a, 2013a], les autres voies d'oxydation considérées comme mineures (par exemple celle *via* NO_2 en phase aqueuse ou celle impliquant des radicaux de Criegee en phase gazeuse) n'ayant pas encore été contraintes isotopiquement.

Leurs études sont également les premières à s'intéresser, via un modèle, à la gamme de variation des anomalies $\Delta^{33}\text{S}$ saisonnières engendrées par ces voies d'oxydation. Dans ce modèle décrit par Harris et al. [2013a], 40% du SO_2 est oxydé en sulfates, l'autre partie étant éliminée du système par dépôt sans fractionnement isotopique. Ce modèle ne prend ainsi en compte que l'oxydation du SO_2 en sulfates, qui du fait de leur accumulation et de l'absence de rééquilibration isotopique

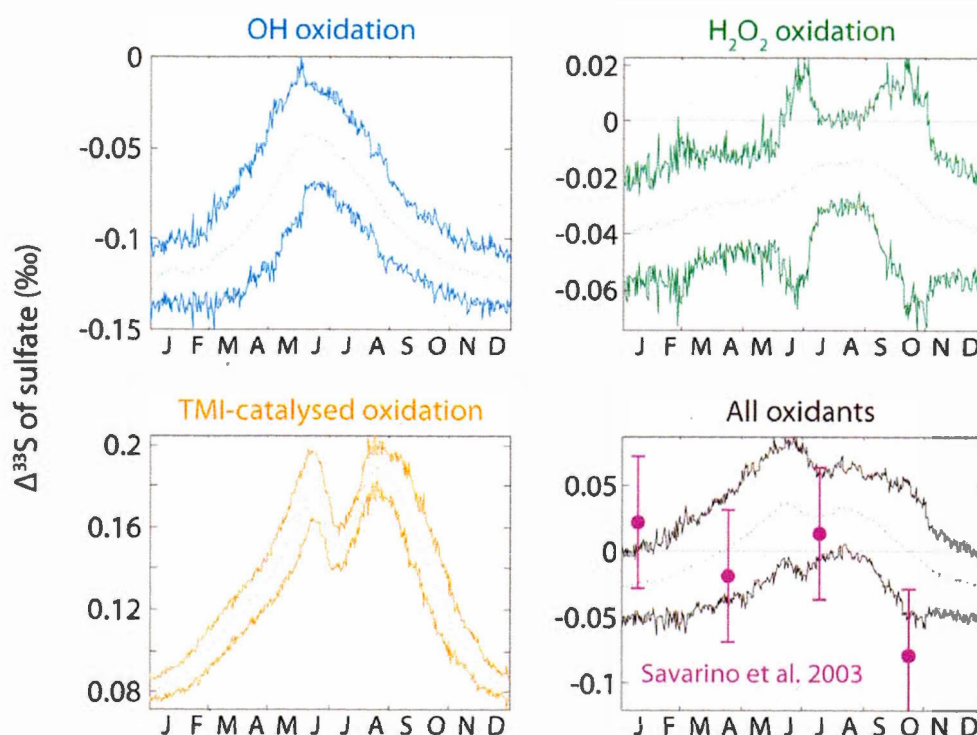


FIGURE IV.18 – Gamme de variabilité du $\Delta^{33}\text{S}$ obtenu dans le modèle de Harris et al. [2013a]. Ce dernier prend en compte les concentrations des oxydants et permet d'expliquer des anomalies de 0.2 ‰.

entre le SO_2 et le sulfate dans l'atmosphère s'apparente à un produit cumulé. Ce système correspond à une distillation de Rayleigh. Ce modèle, considérant les concentrations des différents oxydants, permet de rendre compte des anomalies en $\Delta^{33}\text{S}$ de 0.2 ‰ au maximum et suppose qu'en moyenne, les différentes voies d'oxydation induisent une anomalie moyenne de 0.05 ‰ (Figure IV.18, [Harris et al., 2013a]). Ce modèle rend ainsi difficilement compte des anomalies en $\Delta^{33}\text{S}$ de 0.5 ‰ observées dans les aérosols, tout comme des fortes variations en $\delta^{34}\text{S}$ en hiver (Figure IV.4). Ainsi, ce modèle est pertinent au premier ordre mais est encore incapable d'expliquer les amplitudes du $\Delta^{33}\text{S}$.

Par la suite, nous discutons les hypothèses sous-jacentes au modèle de Harris et al. [2013a] telles que les dépôts qui pourraient être associés à un fractionnement

isotopique.

IV.4.5.2.1 Description des paramètres et du modèle utilisé

Dans le modèle que nous considérons, une partie du SO_2 émis sera oxydée, une autre déposée, et une dernière est constituée du SO_2 résiduel (Figure IV.19).

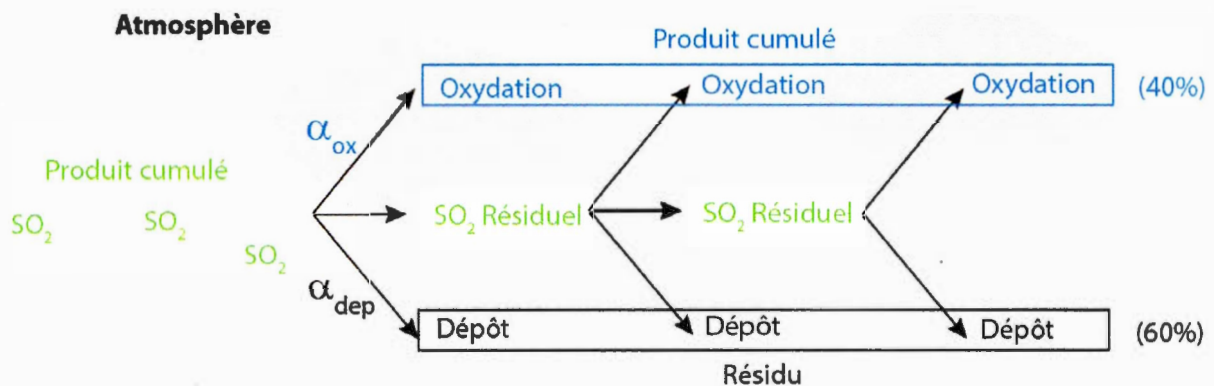


FIGURE IV.19 – Hypothèse de départ servant au modèle qui va suivre.

Les produits oxydés restent dans l'atmosphère avant d'être éliminés par dépôt ou sous forme d'aérosols, le produit est également assimilé à un produit cumulé. Du fait qu'une partie du dioxyde de soufre est oxydée en sulfates et l'autre partie est éliminée du système par dépôts humides et secs [Harris et al., 2013b], nous pouvons apparenter l'ensemble de ces réactions à une distillation de Rayleigh formant deux produits - les sulfates issus de l'oxydation, ainsi que le dépôt du SO_2 . Quand la fraction du SO_2 résiduel tend vers 0, approximation pouvant être faite car le temps de résidence du SO_2 dans l'atmosphère est faible (2 jours), alors les deux seuls objets échantillonnés sont les sulfates ainsi que les dépôts. Pour rappel, la distillation de Rayleigh appliquée dans notre cas s'exprime selon

la relation suivante :

$$\frac{R_{\text{produits}}}{R_{\text{SO}_2}} = F^{(\alpha_{\text{global_produit-SO}_2} - 1)} \quad (\text{IV.5})$$

avec α_{global} le coefficient de fractionnement prenant en compte le fractionnement lors de l'oxydation (α_{ox}) et lors du dépôt (α_{dep}). Ces deux coefficients feront l'objet d'une discussion détaillée par la suite. Le coefficient α_{global} peut alors s'écrire tel que :

$${}^{34}\alpha_{\text{global_produit-SO}_2} = \frac{{}^{34}R_{\text{produits}}}{{}^{34}R_{\text{SO}_2}} = \frac{X {}^{34}R_{\text{ox}} + (1 - X) {}^{34}R_{\text{dep}}}{{}^{34}R_{\text{SO}_2}} \quad (\text{IV.6})$$

avec R_{ox} le rapport isotopique des sulfates issus de l'oxydation, R_{dep} le rapport isotopique des dépôts du SO_2 , X la fraction de SO_2 qui sera oxydée, valant ainsi 40% [Harris et al., 2013a, Chin et al., 2000]. L'équation VI.6 peut alors s'écrire :

$${}^{34}\alpha_{\text{global_produit-SO}_2} = 0.4 {}^{34}\alpha_{\text{ox-SO}_2} + 0.6 {}^{34}\alpha_{\text{dep-SO}_2} \quad (\text{IV.7})$$

Il est alors possible de déterminer le ${}^{33}\alpha$ (resp. ${}^{36}\alpha$) de la même manière en tenant compte du ${}^{33}\beta$ (resp. ${}^{36}\beta$) selon :

$${}^{33}\alpha_{\text{global_produit-SO}_2} = 0.4 ({}^{34}\alpha_{\text{ox-SO}_2}) {}^{33}\beta + 0.6 ({}^{34}\alpha_{\text{dep-SO}_2}) {}^{33}\beta \quad (\text{IV.8})$$

Les coefficients ${}^{34}\alpha_{\text{ox-SO}_2}$, ${}^{33}\beta_{\text{ox}}$ et ${}^{36}\beta_{\text{ox}}$ impliqués dans les voies d'oxydation via OH, $\text{O}_2 + \text{TMI}$ et H_2O_2 ont été déterminés, pour une température de 19°C, selon les formules obtenues par Harris et al. [2013a]. Les valeurs utilisées dans le modèle sont reportées dans le tableau IV.9.

La voie d'oxydation via O_3 a été négligée dans notre calcul tout d'abord en raison d'une mauvaise contrainte des paramètres de fractionnement. Le coefficient ${}^{33}\beta_{\text{O}_3}$

a seulement été déterminé à 19°C alors que les autres valeurs de $^{33}\beta$ ont été mieux estimées, estimation réalisée sur une gamme de températures variant de 0°C à 47°C [Harris et al., 2012a, 2013a]. Bien que cette voie d'oxydation soit ubiquiste, la cinétique est lente pour des pH < 5.5 [Botha et al., 1994] suggérant une faible contribution de l'oxydation du SO₂ par O₃ dans la formation de sulfates. L'étude de Botha et al. [1994] montre de plus que les voies réactionnelles *via* O₃ et H₂O₂ partagent des voies réactionnelles similaires, confirmé par un fractionnement isotopique sensiblement identique [Harris et al., 2012a]. Par la suite, les voies d'oxydation *via* O₃ et H₂O₂ seront donc considérées identiques isotopiquement parlant. La voie d'oxydation par O₃ n'est donc pas négligée *sensu stricto*, mais incluse avec la voie d'oxydation *via* H₂O₂.

Le coefficient de fractionnement $^{33}\alpha_{\text{dep-SO}_2}$ doit prendre en compte les fractionnements générés par les dépôts humide et sec. Le dépôt humide est dépendant uniquement du facteur de lessivage, lui même dépendant de la concentration ; il ne générerait donc pas de fractionnement isotopique. Le fractionnement isotopique *via* le dépôt sec n'est pas connu mais pourrait être déduit. Pour rappel, la vitesse de dépôt sec d'un gaz peut être déterminée via :

$$V_d = (R_a + R_b + R_c)^{-1} \quad (\text{IV.9})$$

avec R_a la résistance aérodynamique, R_b la résistance quasi-laminaire et R_c la résistance de la canopée [Nowlan et al., 2014, Badia et al., 2017, Scinfeld and Pandis, 2012]. De façon brève, la résistance aérodynamique R_a prend compte du transport turbulent, qui est un des phénomènes permettant le dépôt. Ce paramètre prend en compte la stabilité de la couche atmosphérique ainsi que des paramètres météorologiques. La résistance quasi-laminaire R_b prend en compte les caractéristiques de la surface et des propriétés de la substance englobant la dif-

fusivité moléculaire du gaz considéré. Enfin la résistance de la canopée R_c prend essentiellement compte de la nature de la surface.

Le dépôt sec V_d dépend ainsi du taux de diffusivité moléculaire qui devrait générer un fractionnement isotopique. Le coefficient $\alpha_{\text{dep-SO}_2}$ est alors égal au $\alpha_{\text{depot-sec-SO}_2}$. Or, ce dernier n'a pas été mesuré expérimentalement au laboratoire. Afin de résoudre cette inconnue, nous estimons le $\alpha_{\text{depot-sec-SO}_2}$ égal au rapport de diffusion de deux isotopologues dans l'air. La diffusion d'une espèce s'écrit selon [Fuller, 1966] :

$$D_A(B) = \frac{0.001 T^{1.75} \left(\frac{1}{M_A} + \frac{1}{M_B} \right)^{0.5}}{P[(V_A)^{1/3} + (V_B)^{1/3}]^2} \quad (\text{IV.10})$$

Avec $D_A(B)$, la diffusivité en cm^2/s , T la température en K, M_i la masse molaire, P la pression en atm et V le volume de diffusion en cm^3/mole d'atome. Dans le cas d'une diffusion d'une molécule de SO_2 dans l'air, nous avons $V_{\text{SO}_2}=41.1$ et $V_{\text{air}}=20.1$ [Fuller, 1966] et $M_{\text{air}}=29$. Par exemple, dans le cas du $^{32}\text{SO}_2$, nous avons donc pour des conditions telles que $T = 19^\circ\text{C}$ et $P = 1$ atm :

$$D_{\text{air}}(^{32}\text{SO}_2) = \frac{0.001 * 292^{1.75} \left(\frac{1}{29} + \frac{1}{64} \right)^{0.5}}{P[(20.1)^{1/3} + (41.1)^{1/3}]^2} \quad (\text{IV.11})$$

De la même manière, il est possible de déterminer les différents coefficients de diffusivités pour $D_{\text{air}}(^{33}\text{SO}_2)$, $D_{\text{air}}(^{34}\text{SO}_2)$, $D_{\text{air}}(^{36}\text{SO}_2)$ en adaptant respectivement leur masse molaire ($M_i = 65, 66, 68$).

Le rapport $D_{\text{air}}(^{34}\text{SO}_2)/D_{\text{air}}(^{32}\text{SO}_2)$ permet alors de déterminer le $^{34}\alpha_{\text{dépôt sec-SO}_2}$. Les coefficients de $^{33}\alpha_{\text{dépôt sec-SO}_2}$ et $^{36}\alpha_{\text{dépôt sec-SO}_2}$ sont déterminés de la même façon. Enfin il est possible de déterminer le $^{33}\beta$ (resp. $^{36}\beta$) impliqué tel que :

$$^{33}\beta = \frac{\ln^{33}\alpha}{\ln^{34}\alpha} \quad (\text{IV.12})$$

TABLE IV.9 – Récapitulatif des β utilisés dans notre modèle. Ces valeurs sont soit calculées, soit issues d'une communication personnelle, ou encore de [Harris et al., 2013a]

P	$\alpha_{p/\text{SO}_2}^{34}$ (19°C)	$^{33}\beta$	$^{36}\beta$
OH	1.0105	0.503	1.97
H ₂ O ₂	1.0148	0.511	1.82
O ₂ +TMI	0.9904	0.498	1.98
Dépôt sec	0.9952	0.506	1.949

Les valeurs du $^{34}\alpha_{\text{dépôt sec-SO}_2}$, $^{33}\beta$ et $^{36}\beta$ sont reportées dans le tableau IV.9.

L'obtention de ces paramètres permet de déterminer le $\delta^{34}\text{S}_{\text{produit cumulé}}$ en suivant la formule suivante dérivée de celle de la distillation de Rayleigh :

$$R_{\text{produit cumulé}} = R_{\text{SO}_2} \frac{1 - F^\alpha}{1 - F} \quad (\text{IV.13})$$

La déconvolution des signatures isotopiques des sulfates et des dépôts, tous deux inclus dans le terme produit cumulé se fait *via* $\alpha_{\text{ox-dep}}$ pour les différents isotopes. En effet, d'après la l'équation VI.6, les relations suivantes peuvent être déduites :

$$\frac{R_{\text{produit cumulé}}}{R_{\text{dep}}} = X \frac{R_{\text{ox}}}{R_{\text{dep}}} + (1 - X) = X\alpha_{\text{ox-dep}} + (1 - X) \quad (\text{IV.14})$$

Avec $R_{\text{ox}}/R_{\text{dep}} = \alpha_{\text{ox-dep}}$ Soit :

$$R_{\text{dep}} = \frac{R_{\text{produit cumulé}}}{X\alpha_{\text{ox-dep}} + (1 - X)} \quad (\text{IV.15})$$

et par déduction

$$R_{\text{ox}} = \frac{R_{\text{produit cumulé}} - (1 - X)R_{\text{dep}}}{X} \quad (\text{IV.16})$$

Enfin , le coefficient $\alpha_{\text{ox-dep}}$ est déterminé selon :

$$\alpha_{\text{ox-dep}} = \frac{\alpha_{\text{ox-SO}_2}}{\alpha_{\text{dep-SO}_2}} \quad (\text{IV.17})$$

Dans ce modèle, les signatures isotopiques du SO_2 initiales considérées sont celles émises lors de 90-100% combustion des roches au Phanérozoïque. Le SO_2 possède donc des signatures isotopiques de départ très similaires aux sources de départ. Elles ont été décrites précédemment dans le chapitre 3.

IV.4.5.2.2 Quelles gammes d'anomalies peuvent être générées par l'oxydation du SO_2 à partir des voies d'oxydations connues avec ce modèle ?

Dans cette partie, la gamme d'anomalie que peut générer l'oxydation du SO_2 à partir des voies d'oxydations connues a été testée.

Modèle de Harris et al. [2013a] Dans leur modèle, l'ensemble de possibilité des valeurs de $^{34}\alpha$ a d'abord été déterminé tel que :

$$^{34}\alpha = a^{34}\alpha_{\text{OH}} + b^{34}\alpha_{\text{TMI}} + c^{34}\alpha_{\text{H}_2\text{O}_2} \quad (\text{IV.18})$$

avec

$$a + b + c = 1 \quad (\text{IV.19})$$

Les coefficients utilisés sont ceux fournis dans le tableau IV.9. Ainsi, les $^{34}\alpha$ varient entre 1.015 et 0.990 qui représentent respectivement les valeurs de $^{34}\alpha_{\text{H}_2\text{O}_2}$ et $^{34}\alpha_{\text{TMI}}$. La représentation de ce champ de possibilité est exprimée en Figure IV.20A. Chaque extrémité du triangle représente un pôle pur pour lequel le α^{34} a été déterminé expérimentalement, alors que l'intérieur est défini par la contribu-

tion des différentes voies d'oxydation. Par exemple, le barycentre du triangle est défini comme étant la contribution égale de 1/3 de chaque voie d'oxydation.

Le $\Delta^{33}\text{S}_{\text{ox}}$ a ensuite été déterminé en déterminant au préalable les $\delta^{34}\text{S}_{\text{produit cumulé}}$ et $\delta^{33}\text{S}_{\text{produit cumulé}}$ grâce à l'équation IV.14 puis en appliquant l'équation définissant le $\Delta^{33}\text{S}$. Pour rappel, celui-ci est déterminé via la formule :

$$\Delta^{33}\text{S} = \delta^{33}\text{S}_{\text{mesuré}} - 1000 \left(\left(\frac{\delta^{34}\text{S}}{1000} + 1 \right)^{0.515} - 1 \right) \quad (\text{IV.20})$$

Enfin la gamme de $\Delta^{33}\text{S}_{\text{ox}}$ associée a été déterminée à partir de IV.16 et représentée en Figure IV.20B. Nous observons que les valeurs de $\Delta^{33}\text{S}$ varient entre -0.05 et 0.16 ‰ qui représentent respectivement une oxydation uniquement via OH ainsi que $\text{O}_2 + \text{TMI}$.

Modèle que nous testons L'ensemble de possibilité des valeurs de $^{34}\alpha_{\text{ox}}$ a d'abord été déterminé tel que :

$$^{34}\alpha_{\text{ox}} = a^{34}\alpha_{\text{OH}} + b^{34}\alpha_{\text{TMI}} + c^{34}\alpha_{\text{H}_2\text{O}_2} \quad (\text{IV.21})$$

avec

$$a + b + c = 1 \quad (\text{IV.22})$$

Le calcul du $^{34}\alpha$ prend ainsi compte du dépôt selon :

$$^{34}\alpha_{\text{global produit-SO}_2} = 0.4^{34}\alpha_{\text{ox-SO}_2} + 0.6^{34}\alpha_{\text{dep-SO}_2} \quad (\text{IV.23})$$

Les coefficients utilisés sont ceux fournis dans le tableau IV.9. Dans notre modèle, les $^{34}\alpha$ varient moins entre 1.003 et 0.990 qui représentent respectivement les valeurs d'oxydation via $^{34}\alpha_{\text{H}_2\text{O}_2}$ et $^{34}\alpha_{\text{TMI}}$ (Figure IV.20C). Les anomalies prédites à partir de ces trois voies d'oxydation (Figure IV.20D) varient entre 0.15 et -0.04

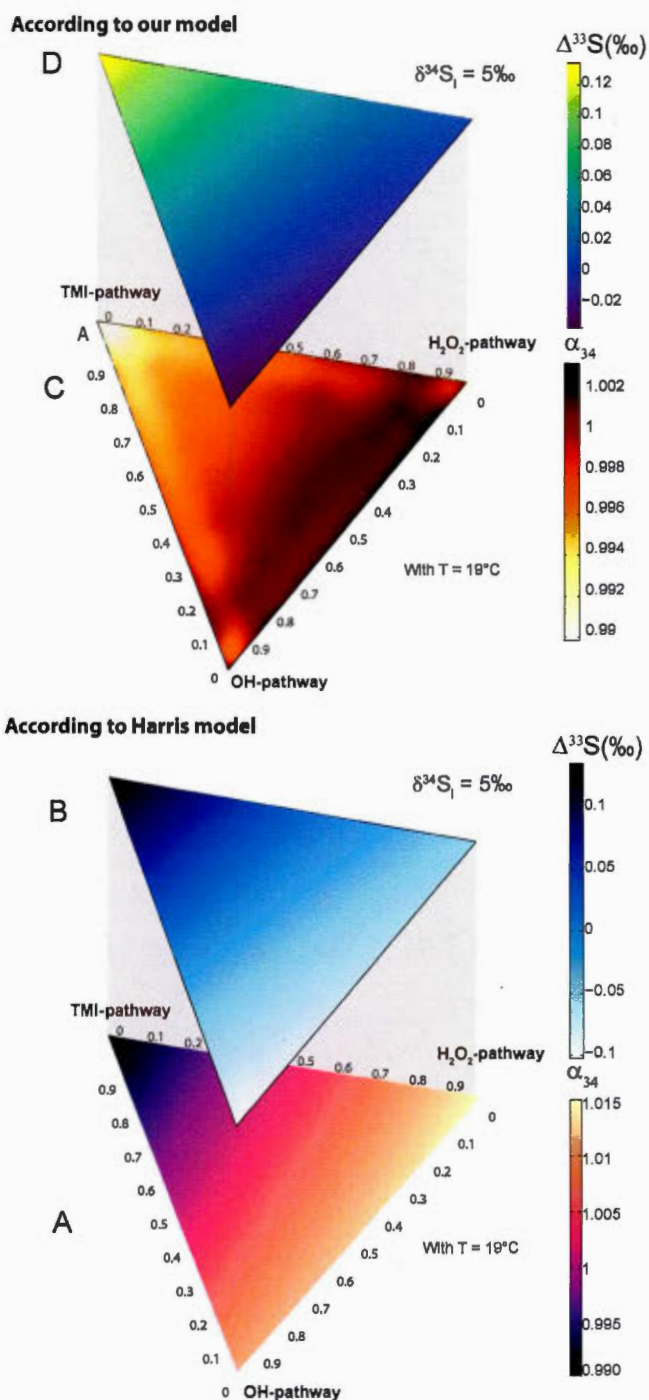


FIGURE IV.20 – Champs de possibilité de la valeur du α^{34} déterminé à partir des différentes contributions de chaque voie d'oxydation (O_2 +TMI, OH, et $\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O}_2$) selon notre modèle en comparaison à celui de [Harris et al. \[2013a\]](#). H_2O_2 et O_3 sont traités ensemble car leurs cinétiques de réactions sont rapides et presque indissociables. Estimation du $\Delta^{33}\text{S}$ engendré *via* une distillation de Rayleigh avec $F = 0.4$

‰. Bien que les anomalies soient légèrement inférieures à celles prédites par le modèle de Harris et al. [2013a], les gammes de valeurs sont sensiblement identiques. Nous pouvons ainsi conclure que nos deux modèles permettent d'expliquer la même gamme de variation d'anomalies avec un maximum de 0.2 ‰ même si notre modèle est à priori plus complet. Aucun des modèles ne permet d'expliquer non plus les valeurs de 0.5 ‰ observées dans les aérosols. Si la prédiction de la gamme de variabilité est similaire à celle de Harris et al. [2013a], notre modèle permet cependant de prédire la composition isotopique des dépôts. Les résultats de [Harris et al., 2013b] montrent de plus que la voie d'oxydation $O_2 + TMI$ a longtemps été négligée et contribue généralement à hauteur de 35% ce qui implique que la valeur générée la plus élevée de $\Delta^{33}S$ produit est proche de 0 ‰ comparée au SO_2 initial.

Une explication plausible de la signature de 0.5 ‰ serait une implication directe de la composition isotopique du SO_2 initial. En effet le processus d'oxydation dans notre modèle permet de générer des anomalies en $\Delta^{33}S$ jusqu'à 0.16 ‰. L'anomalie de 0.5 ‰ en $\Delta^{33}S$ pourrait ainsi être expliquée si le SO_2 initial était caractérisé par une anomalie de 0.4 ‰. Cependant, en considérant que la signature du SO_2 émis dans l'atmosphère reflète celles des roches sédimentaires, la signature maximale mesurée est de 0.2 ‰ (Chapitre 3). Nous réfutons alors cette hypothèse et attestons de la présence d'un processus supplémentaire.

Afin de nous assurer que ces anomalies en $\Delta^{33}S$ et $\Delta^{36}S$ ne pourraient pas être apparentée non pas au produit cumulé mais à la possibilité qu'on accède au produit instantané, les variations isotopiques des produits (dépôt et sulfates) instantanés et cumulés ont été prédites avec notre modèle pour un hypothétique SO_2 caractérisé par $\delta^{34}S = 0$ ‰, $\Delta^{33}S = 0$ ‰ et $\Delta^{36}S = 0$ ‰ (point noir dans la Figure IV.21). Trois scénarios ont été testés où le SO_2 hypothétique ne réagirait uniquement qu'avec $O_2 + TMI$, H_2O_2 ainsi que OH . Les évolutions des signatures isoto-

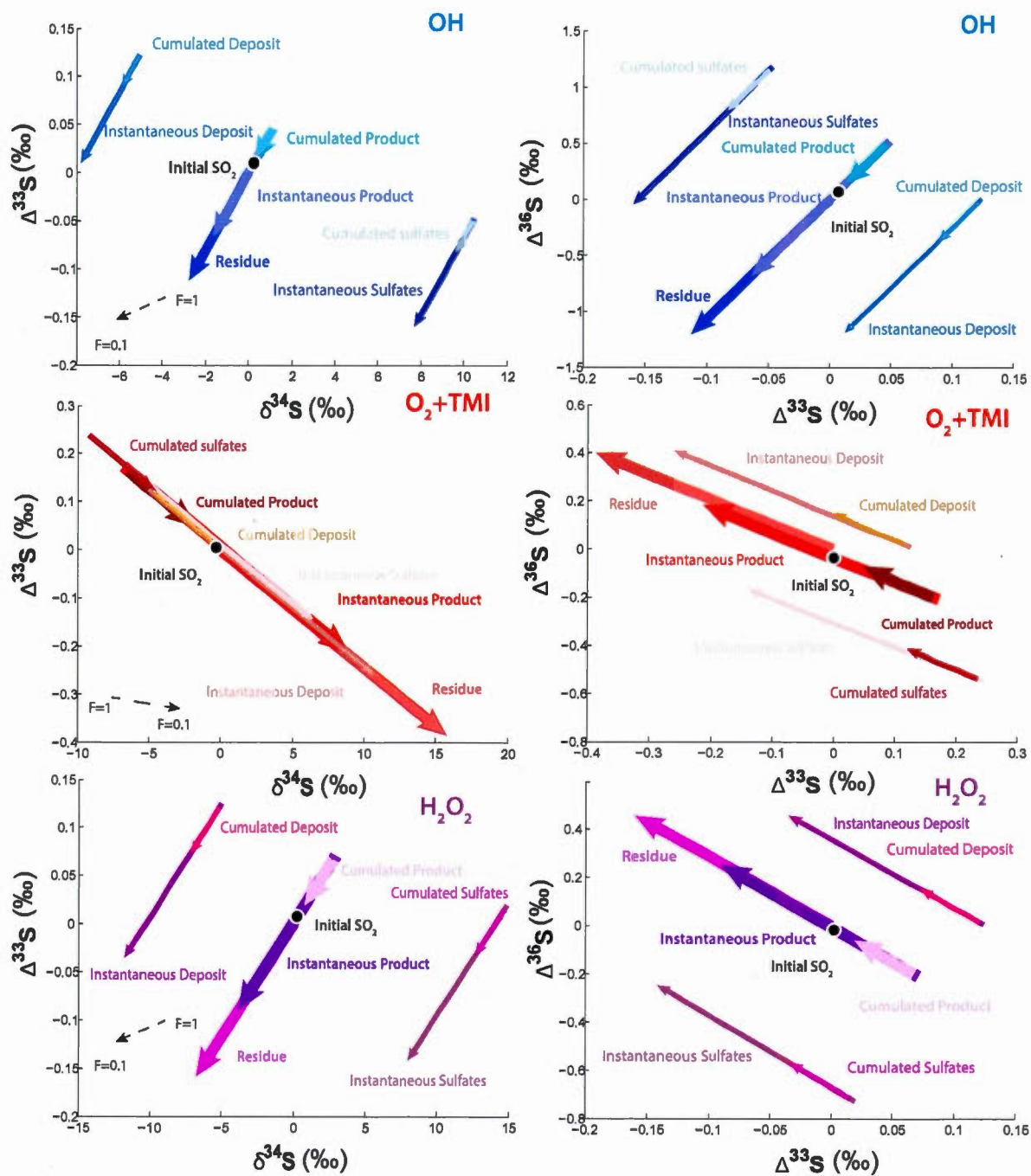


FIGURE IV.21 – Signatures isotopiques en $\delta^{34}S$ - $\Delta^{33}S$ et en $\Delta^{33}S$ - $\Delta^{36}S$ des sulfates et des dépôts instantanés ainsi que des sulfates et des dépôts cumulés modélisées. Trois modèles ont été réalisés avec l'oxydation en lien avec O_2+TMI (rouge), H_2O_2 (violet) et OH (bleu) en faisant varier la fraction oxydée de 0.1 à 1.

piques $\delta^{34}\text{S}$ - $\Delta^{33}\text{S}$ et $\Delta^{33}\text{S}$ - $\Delta^{36}\text{S}$ sont présentées dans la Figure IV.21, représentées respectivement en rouge, violet et bleu. Les fractions de SO_2 (résiduel dans l'atmosphère) considérées dans la distillation de Rayleigh varient de 0.1 à 1 soit de 10 à 100%.

Les produits oxydés (sulfates) instantanés issus des différentes voies d'oxydation présentent des *patterns* similaires à ceux présentés dans le produit cumulé et présentent de plus faibles anomalies en $\Delta^{33}\text{S}$ ainsi que des variations de moins grandes amplitudes en $\delta^{34}\text{S}$. Pour un SO_2 initial caractérisé par $\delta^{34}\text{S} = 0\text{‰}$, $\Delta^{33}\text{S} = 0\text{‰}$ et $\Delta^{36}\text{S} = 0\text{‰}$, il n'est pas possible d'obtenir d'expliquer les anomalies en $\Delta^{33}\text{S}$ des sulfates dans les aérosols jusqu'à 0.3 ‰ puisque au cours de la distillation (soit quand F tend vers 0), les anomalies en $\Delta^{33}\text{S}$ tendent à être de plus en plus négatives, et ce pour les trois voies d'oxydation présentées (OH , H_2O_2 ainsi que O_2+TMI). Nous pouvons ainsi conclure que les produits instantanés ne peuvent effectivement pas expliquer les anomalies en $\Delta^{33}\text{S}$ observées dans les aérosols.

IV.4.5.2.3 Traçage des processus d'oxydations

Nous proposons dans ce paragraphe de présenter les variations isotopiques qu'engendreraient les différentes voies d'oxydations liées à O_2+TMI , H_2O_2 ainsi que OH à partir de notre modèle tant du point de vue $\delta^{34}\text{S}$, $\Delta^{33}\text{S}$ mais également en incluant, pour la première fois, les variations du $\Delta^{36}\text{S}$. Ces variations permettraient alors de déduire les contributions des différentes voies dans la formation de ces aérosols secondaires.

Le même modèle permet de prédire les variations isotopiques des produits cumulés (dépôt ainsi que les sulfates). Afin d'obtenir une vue d'ensemble, le modèle prend

en compte, non pas un SO_2 initial caractérisé par $\delta^{34}\text{S} = 0 \text{ ‰}$, $\Delta^{33}\text{S} = 0 \text{ ‰}$ et $\Delta^{36}\text{S} = 0 \text{ ‰}$, mais un ensemble de valeurs où le SO_2 initial est supposé être caractérisé par les mêmes signatures isotopiques que les roches sédimentaires au Phanérozoïque. Les évolutions des signatures isotopiques $\delta^{34}\text{S}$, $\Delta^{33}\text{S}$ des sulfates et dépôts sont représentées respectivement en bandes rouge, violet et bleu. Les fractions de SO_2 (résiduel dans l'atmosphère) considérées dans la distillation de Rayleigh varient de 0.01 à 0.1 soit de 0 à 1%.

La Figure IV.22 montre les prédictions du modèle quant aux signatures isotopiques $\delta^{34}\text{S}$, $\Delta^{33}\text{S}$. On y observe pour les sulfates néoformés, que les oxydations par $\text{O}_2 + \text{TMI}$, OH et H_2O_2 fractionnent le $\delta^{34}\text{S}$ et le $\Delta^{33}\text{S}$ de différentes façons reflétant les coefficients $^{34}\alpha$, $^{33}\alpha$ qui les caractérisent.

Pour les aérosols, l'oxydation *via* $\text{O}_2 + \text{TMI}$ génère un appauvrissement du ^{34}S par rapport au SO_2 initial tout en créant une anomalie $\Delta^{33}\text{S}$ positive. L'oxydation *via* OH génère un enrichissement du ^{34}S par rapport au SO_2 initial tout en créant une anomalie $\Delta^{33}\text{S}$ négative. Enfin l'oxydation *via* H_2O_2 génère un enrichissement du ^{34}S par rapport au SO_2 initial en créant une anomalie $\Delta^{33}\text{S}$ négative. En considérant ces trois voies d'oxydation, la gamme de variation du $\delta^{34}\text{S}$ varie entre -60 et 40 ‰ et une gamme de variation du $\Delta^{33}\text{S}$ de -0.1 à 0.6 ‰. Les échantillons d'aérosols dans différentes villes mondiales ainsi qu'à Montréal présentent une gamme de $\delta^{34}\text{S}$ variant de 0 à 20 ‰ avec une moyenne à 6 ‰. Or, la gamme de $\Delta^{33}\text{S}$ associée permet seulement d'expliquer une anomalie maximale de 0.35 ‰ dépendamment du signal isotopique du SO_2 initial. Il semblerait alors qu'en l'état actuel des connaissances, ni les voies d'oxydations connues, ni le mélange de plusieurs sources ne peuvent expliquer ces fortes anomalies $\Delta^{33}\text{S}$.

Pour la partie dépôt (Figure IV.22), l'oxydation *via* $\text{O}_2 + \text{TMI}$ génère un appauvrissement du ^{34}S tout en créant une légère anomalie positive en $\Delta^{33}\text{S}$ par rapport au

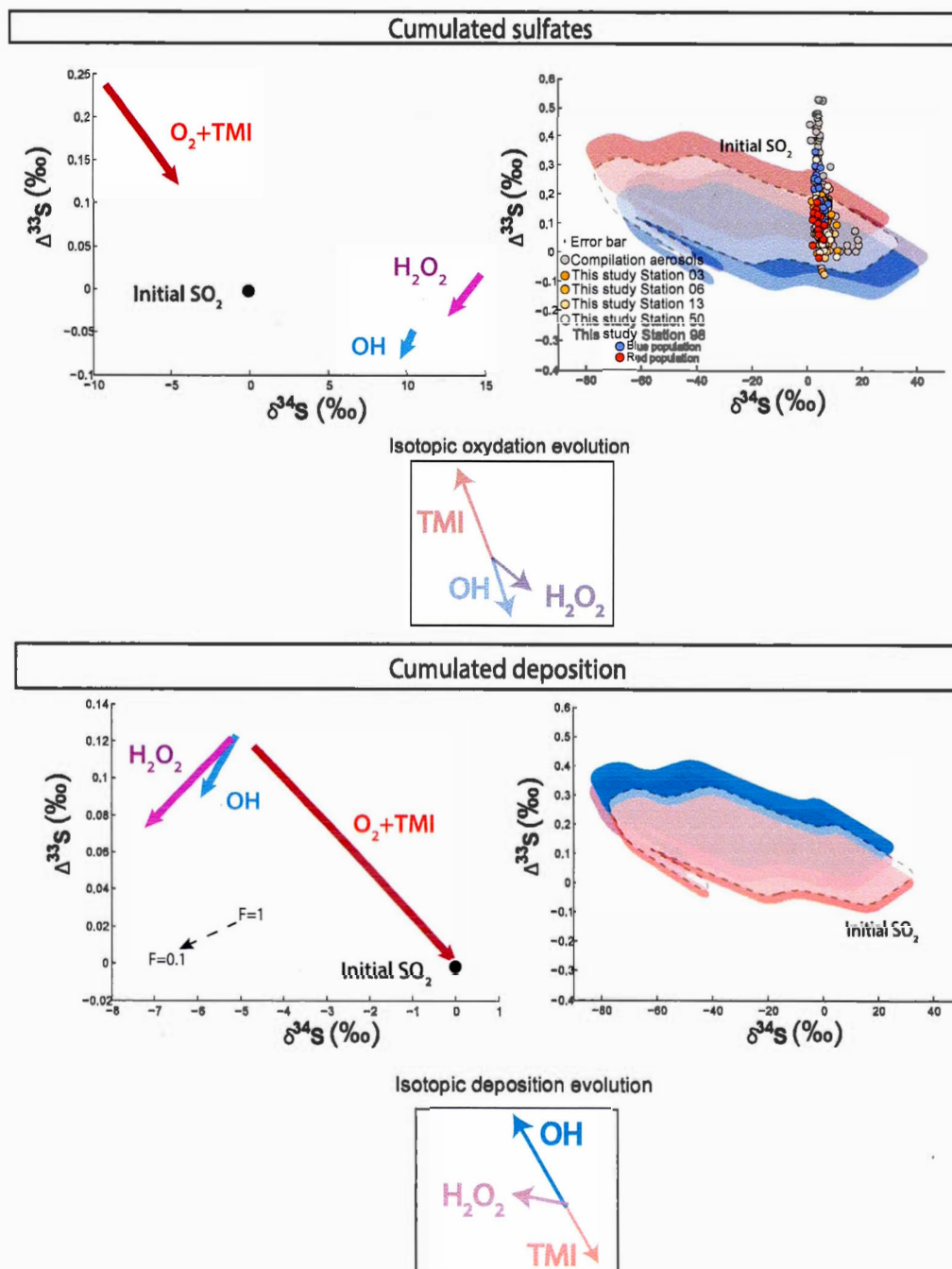


FIGURE IV.22 – Signatures isotopiques en $\delta^{34}\text{S}$ - $\Delta^{33}\text{S}$ des sulfates et des dépôts cumulés modélisées. Trois modèles ont été réalisés avec l'oxydation en lien avec O_2 +TMI (rouge), H_2O_2 (violet) et OH (bleu) en faisant varier la fraction oxydée de 0.01 à 0.1.

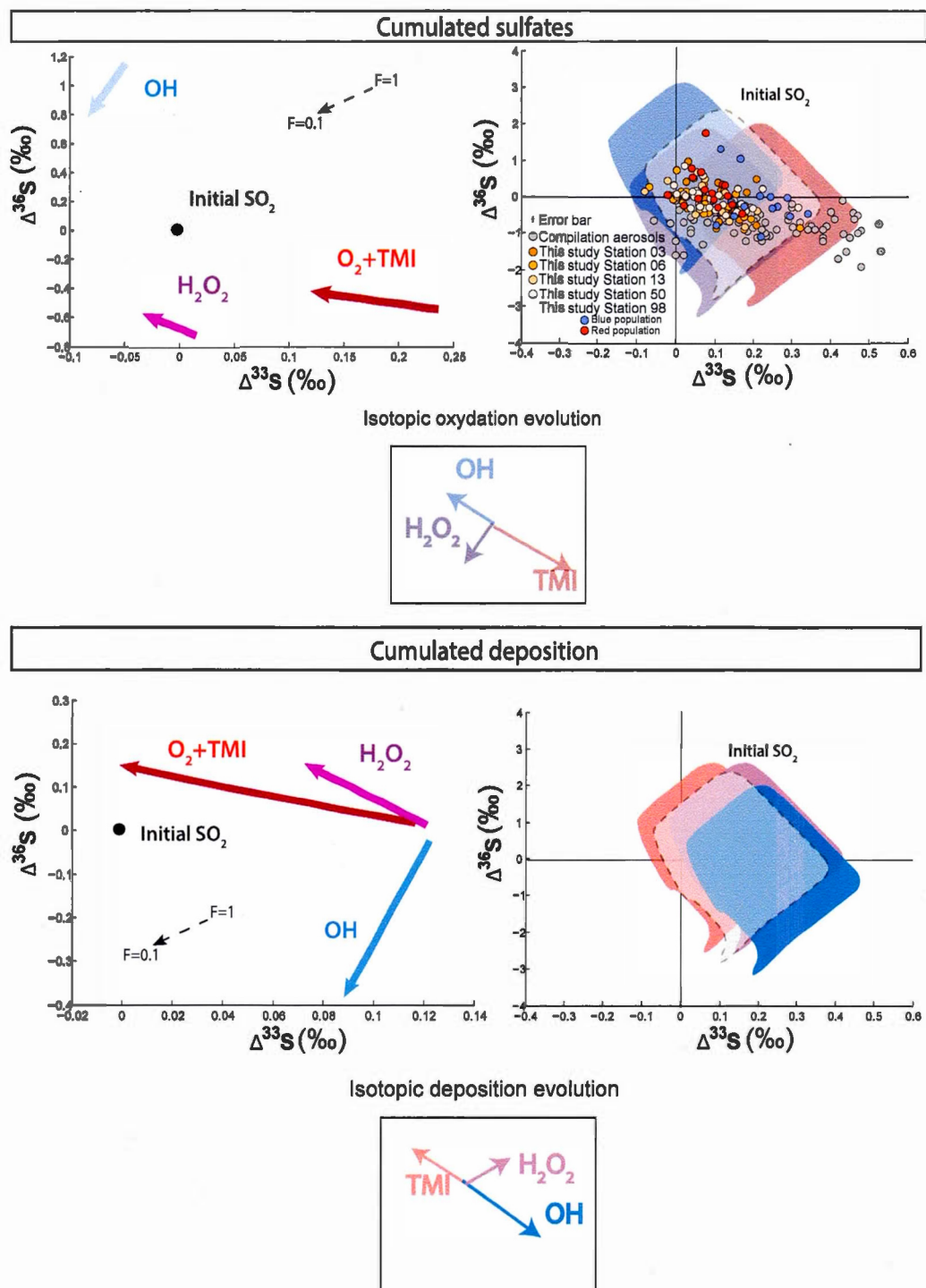


FIGURE IV.23 – Signatures isotopiques en $\Delta^{33}\text{S}$ - $\Delta^{36}\text{S}$ des sulfates et des dépôts cumulés modélisés. Trois modèles ont été réalisés avec l'oxydation en lien avec O_2+TMI (rouge), H_2O_2 (violet) et OH (bleu) en faisant varier la fraction oxydée de 0.01 à 0.1.

SO₂ initial. L'oxydation *via* OH génère un appauvrissement du ³⁴S tout en créant une légère anomalie positive en $\Delta^{33}\text{S}$ par rapport au SO₂ initial. Enfin l'oxydation *via* H₂O₂ génère également un appauvrissement du ³⁴S tout en créant une légère anomalie positive en $\Delta^{33}\text{S}$ par rapport au SO₂ initial. Ainsi le SO₂ qui se dépose possède des signatures isotopiques similaires avec un léger appauvrissement en ³⁴S et une légère anomalie positive en $\Delta^{33}\text{S}$ par rapport au SO₂ initial.

L'utilisation du ³⁶S a jusqu'à maintenant été très peu sollicitée dans les interprétations des données en raison de sa faible abondance et des erreurs plus élevées (0.1 ‰ 1 σ) lors de son analyse. Les compilations des données montrent que les aérosols présentent une gamme de variation en $\Delta^{36}\text{S}$ allant de 1 à -2 ‰ (Figure IV.23). Le modèle présenté permet de prédire l'évolution isotopique en $\Delta^{33}\text{S}$ et $\Delta^{36}\text{S}$ des sulfates néoformés ainsi que des dépôts qui présentent tous deux des variations distinctes. Dans les sulfates, l'oxydation *via* OH génère des anomalies $\Delta^{33}\text{S}$ négatives mais des anomalies $\Delta^{36}\text{S}$ positives. L'oxydation *via* O₂+TMI génère des anomalies $\Delta^{33}\text{S}$ positives mais des anomalies $\Delta^{36}\text{S}$ négatives. Enfin l'oxydation *via* H₂O₂ génère des anomalies $\Delta^{33}\text{S}$ et $\Delta^{36}\text{S}$ négatives. Au contraire, dans les dépôts, le modèle prédit des signatures isotopiques conjuguées en $\Delta^{33}\text{S}$ et $\Delta^{36}\text{S}$. Le SO₂ déposé suite à une oxydation *via* OH serait caractérisé par des anomalies $\Delta^{33}\text{S}$ positives mais des anomalies $\Delta^{36}\text{S}$ négatives. Le SO₂ déposé suite à une oxydation *via* O₂+TMI serait caractérisé par des anomalies $\Delta^{33}\text{S}$ négatives mais des anomalies $\Delta^{36}\text{S}$ positives. Enfin le SO₂ déposé suite à une oxydation *via* H₂O₂ serait caractérisé par des anomalies $\Delta^{33}\text{S}$ et $\Delta^{36}\text{S}$ positives.

L'utilisation des β permettrait alors de déconvoluer les différentes voies d'oxydation, puisqu'elles génèrent des signatures de *patterns* différents. Cependant, les échantillons des aérosols se regroupent au croisement des trois voies d'oxydation nous empêchant de distinguer des contributions de ces différentes voies.

IV.4.5.2.4 L'utilisation complémentaire du ^{36}S pour discriminer l'origine primaire et secondaire des aérosols

Ce diagramme (Figure IV.23) semble pertinent dans la distinction des types d'aérosols. Nous attirons cependant l'attention du lecteur sur les *patterns* de variations des sulfates formés par oxydation (*via* OH, O_2 +TMI et H_2O_2). Ces dernières sont différentes par rapport à celle issue de la combustion. En effet, ce processus permet de générer des anomalies en $\Delta^{33}\text{S}$ et $\Delta^{36}\text{S}$, corrélées positivement selon une pente de 8.9. Les autres sources naturelles d'aérosols primaires majeurs sont les embruns marins ainsi que les poussières désertiques. Tous deux ne possèdent pas d'anomalies en $\Delta^{33}\text{S}$ et $\Delta^{36}\text{S}$ significativement différentes de 0 ‰. Les sources naturelles sont donc comprises dans la *combustion slope*. En partant de ce postulat, les anomalies $\Delta^{33}\text{S}$ et $\Delta^{36}\text{S}$ pourraient nous permettre de discriminer les différents types d'aérosols, entre ceux produits lors de la combustion et ceux formés dans l'atmosphère.

En reportant les données issues de Montréal, nous observons qu'une partie des données obtenues pourrait être expliquée par la présence de sulfates secondaires issus de l'oxydation du SO_2 . La population bleue des aérosols de la station 98, que nous avons supposée dominée par les aérosols secondaires ne peut cependant être expliquée que par des voies d'oxydations. Au contraire, les aérosols de la population rouge peuvent être expliqués par une implication plus importante d'aérosols primaires que dans la population bleue. Il serait ainsi possible de discriminer les types de particules de deux façons. La première façon serait donc de coupler $\Delta^{33}\text{S}$ et la concentration en soufre dans les aérosols, ainsi que le couplage $\Delta^{33}\text{S}$ et $\Delta^{36}\text{S}$.

Conclusion partielle

Les échantillons d'aérosols que nous avons analysés présentent des signatures isotopiques similaires à celles mesurées dans différentes villes variant pour le $\delta^{34}\text{S}$ de 1 à 20 ‰, un $\Delta^{33}\text{S}$ variant de 0 à 0.6 ‰ et un $\Delta^{36}\text{S}$ de -2 à 2 ‰. Il existe donc une certaine homogénéité dans les aérosols, qui présentent de façon surprenante des valeurs en $\Delta^{33}\text{S}$ positives. Ce chapitre suggère que les couplages (1) $\Delta^{33}\text{S}$, concentration en soufre et (2) $\Delta^{33}\text{S}$ et $\Delta^{36}\text{S}$ peuvent être utilisés afin de déterminer le type d'aérosols (primaire ou secondaire). En effet, une partie des signatures isotopiques des aérosols prélevés à Montréal peut être expliquée par la présence d'aérosols primaires issus de sels marins, ce qui a été démontré par la présence de Na, mais également de particules issues de la combustion, en cohérence avec les valeurs de $\Delta^{33}\text{S}$ et $\Delta^{36}\text{S}$ définissant la *combustion slope*. Ces échantillons sont majoritairement ceux constituant la population rouge de la station 98, dont on a émis l'hypothèse que cette population était dominée par des aérosols primaires. Les stations 03, 06, 13 et 50 présentent de plus petites anomalies en $\Delta^{33}\text{S}$ reflétant alors possiblement plus d'émissions primaires. Une petite partie des aérosols urbains de Montréal peut être expliquée par la génération d'aérosols secondaires *via* différentes voies d'oxydation du SO_2 qui fractionnent les isotopes du soufre de façons distinctes car caractérisées par des coefficients $^{34}\alpha$ et β distincts (Figure IV.24). Les sulfates secondaires modélisés par chacune des voies possèdent cependant des signatures isotopiques similaires nous empêchant de distinguer des proportions à ces différentes voies d'oxydation.

De plus, ni les aérosols primaires ni les secondaires issus des voies d'oxydations actuelles ne permettent de rendre compte des anomalies $\Delta^{33}\text{S}$ de 0.5 ‰. D'autres processus doivent ainsi être impliqués, notamment d'autres voies d'oxydation qui

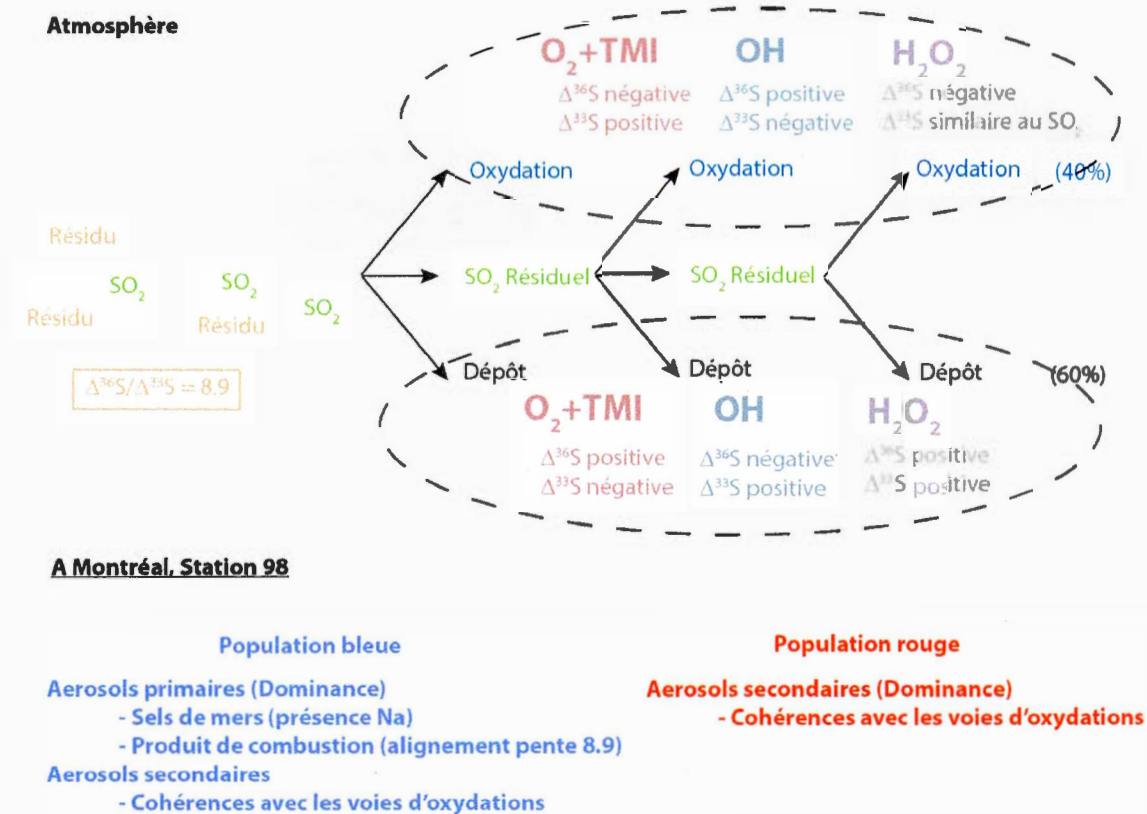


FIGURE IV.24 – Schéma de conclusion montrant les voies d'oxydations possible au vue de l'isotopie. Les échantillons peuvent être expliqués par des processus de mélanges entre des aérosols primaires ainsi que des processus d'oxydation

pourraient être dominantes, apportant ces anomalies depuis l'Ouest vers Montréal.

CHAPITRE V

OXYDATION DU SO_2 PAR NO_2

V.1 Introduction

Nous proposons dans ce chapitre d'explorer une nouvelle voie d'oxydation qui pourrait tant satisfaire les cinétiques de réactions d'oxydation que les données isotopiques. De fait, de récentes études ont montré que de nombreuses voies d'oxydation du SO_2 par exemple les acides hypohalogénés (HOBr , HOCl), les intermédiaires de Criegee ou encore NO_2 sont négligées par les modèles atmosphériques. Ainsi les acides hypohalogéneux peuvent contribuer de façon significative à la formation de sulfate dans la couche limite marine, ou couche atmosphérique directement en contact avec l'océan [Chen et al., 2016] et les intermédiaires de Criegee contribuer à hauteur de 5% dans des zones rurales [Sarwar et al., 2014]. L'oxydation du SO_2 par NO_2 en milieu urbain pourrait contribuer à la formation des sulfates [Sarwar et al., 2013, He et al., 2014, Xie et al., 2015, Wang et al., 2016, Cheng et al., 2016] faisant d'elle une voie largement sous-estimée.

Cette observation est également appuyée par les données cinétiques. En effet, le diagramme présenté dans le Chapitre 1 présente les contributions des différentes voies d'oxydation pour des concentrations non représentatives d'un milieu urbain pollué. En zone polluée, les vitesses de production de sulfates calculées à partir de concentrations recensées par exemple pour le 9 Mars 2013 à la station 98 montrent que le NO_2 devient la deuxième voie majoritaire pour des $\text{pH} < 4$ devançant les voies d'oxydation par $\text{O}_2 + \text{TMI}$ et O_3 en phase aqueuse (Figure V.1).

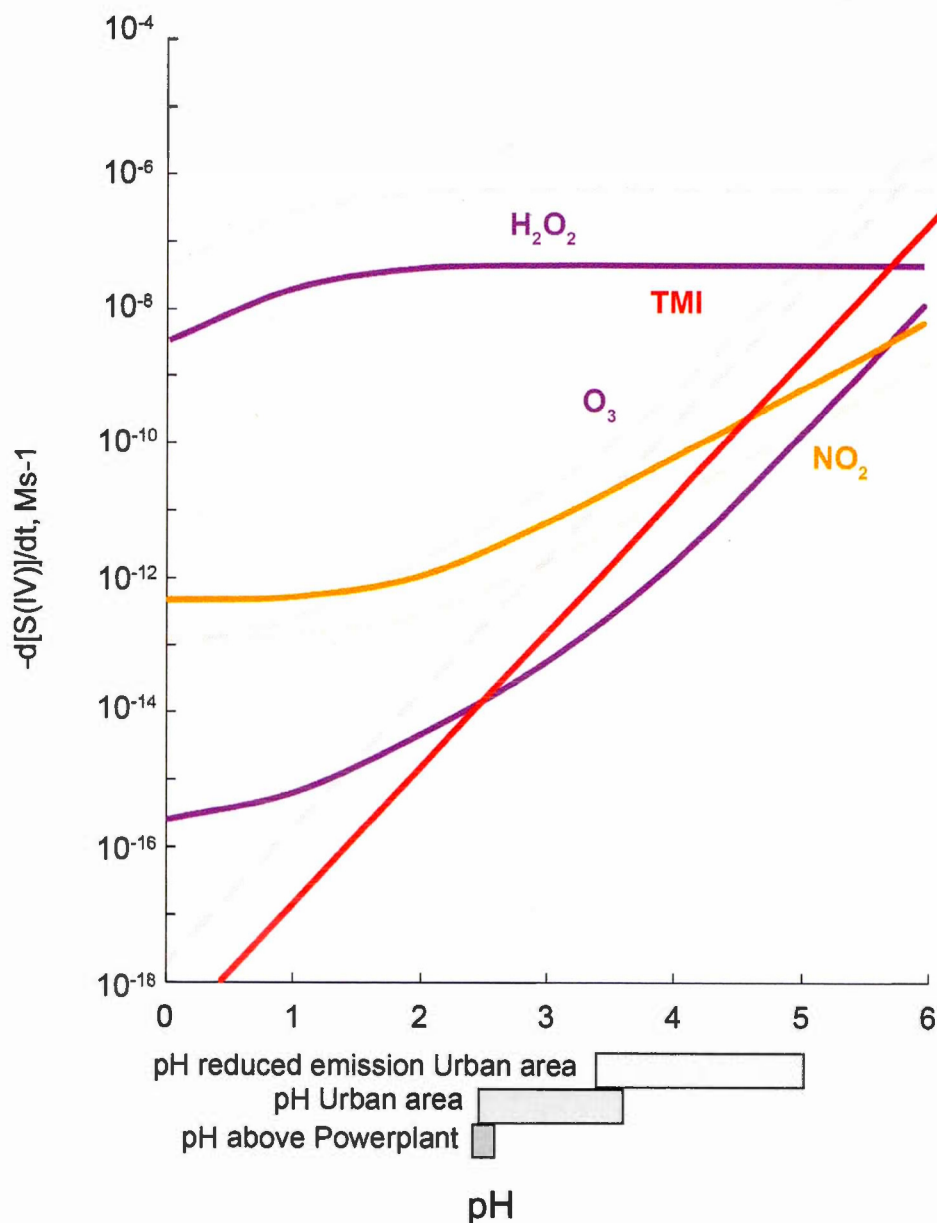
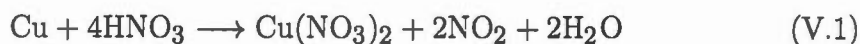


FIGURE V.1 – Importance des différentes voies d'oxydation dans des conditions d'air pollué. Le calcul a été effectué avec $[SO_2]$: 0.4 ppb, $[NO_2]$: 49 ppb, $[H_2O_2]$: 5 ppb, $[O_3]$: 1.7 ppb, $[Fe(III)](aq)$: 0,3 μM . Les concentrations sont tirées du Réseau de Surveillance de la Qualité de l'air à Montréal le 09 Mars 2013. Les droites en transparence représentent l'importance des différentes voies d'oxydation pour les conditions initiales utilisées par Seinfeld and Pandis [2012]. Pour rappel, les conditions dans leur cas sont $[SO_2]$: 5 ppb, $[NO_2]$: 1 ppb, $[H_2O_2]$: 5 ppb, $[O_3]$: 50 ppb, $[Fe(III)](aq)$: 0,3 μM .

Contrairement aux réactions via $O_2 + TMI$ et O_3 , la production de sulfates par NO_2 gagne 3 ordres de grandeurs, montrant son importance. Afin de comprendre si la signature non nulle en $\Delta^{33}S$ peut être expliquée par l'oxydation du SO_2 par NO_2 , il est indispensable de déterminer les fractionnements isotopiques du S associés à cette voie d'oxydation. Par la suite, nous décrivons une expérience qui nous a permis de déterminer les $^{34}\alpha$, $^{33}\alpha$ et $^{36}\alpha$ lors de l'oxydation du SO_2 par NO_2 .

V.2 Protocole d'expérimentation

Dans cette section nous décrivons une expérience permettant l'oxydation du SO_2 par NO_2 . Pour cela, nous avons fait réagir du dioxyde de soufre avec du dioxyde d'azote dans un système ouvert. L'expérience se décompose en deux parties, la première étant la génération de NO_2 , et la deuxième la réaction d'oxydation. Dans la première partie, le NO_2 a été généré en faisant réagir pendant 3h, 2 mg de Cu et 60 mL de HNO_3 selon la réaction suivante :



Le NO_2 formé est alors chassé à l'He et purifié *via* un mélange d'éthanol et d'azote liquide (*slush*) ayant une température caractéristique de $-125^\circ C$. Ceci permet de piéger l'eau et donc de séparer le NO_2 et H_2O . En effet à cette température, la pression de vapeur saturante de l'eau est de 3.9×10^{-8} mBar alors que la pression de vapeur saturante du NO_2 à cette température est de 0.03 mBar permettant ainsi une séparation quantitative des deux gaz générés. L'intégralité du NO_2 est récupérée dans un ballon refroidi à la température de l'azote liquide (la pression de vapeur saturante étant de 1.3×10^{-7} mBar) (Figure V.2).

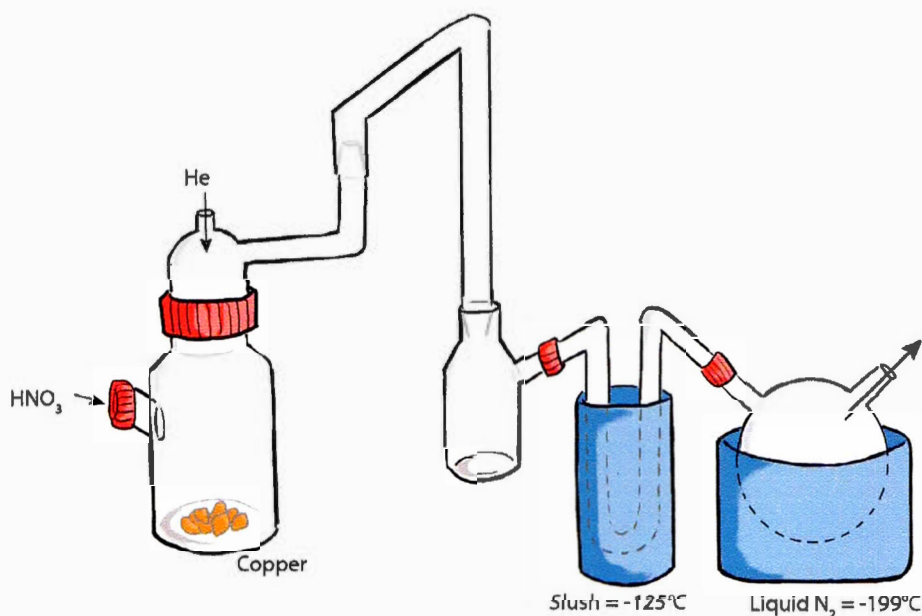


FIGURE V.2 – Schéma du montage afin de générer du NO_2 . Le *slush* à -125°C permet la purification du NO_2 généré en captant toute l'eau dans le tube en U tandis que le NO_2 est capturé dans le ballon refroidi à la température de l'azote liquide

Les coefficients permettant de déterminer la pression de vapeur saturante en fonction de la température pour les différents éléments sont reportés dans le tableau et appliqués à l'équation d'Antoine définie par :

$$\ln(P) = A - \frac{B}{T + C} \quad (\text{V.2})$$

avec P en KPa, T la température en K. Les coefficients sont issus de <http://web-server.dmt.upm.es/%7Eisidoro/dat1/index.html>, étant la seule étude à prendre en compte l'équilibre entre NO_2 et N_2O_4 .

Une fois le NO_2 formé, l'oxydation du SO_2 par NO_2 est effectuée en milieu aqueux dans une chambre de réaction ouverte sur l'extérieur pendant 2h. Le dioxyde de soufre utilisé provient d'une bouteille de gaz de Linde, de pureté 3.8. Le SO_2 et le

TABLE V.1 – Coefficients des différentes espèces utilisés pour l'équation d'Antoine

Espèce	A	B	C
SO ₂	14.94	2385	-32.21
NO ₂	21.98	6615	86.88
H ₂ O	16.54	3985	-39

NO₂ sont tous deux refroidis à la température à -125°C afin d'obtenir une faible pression de vapeur saturante respectivement de 0.050 et 0.026 mBar, le tout est flushé à l'He vers la chambre de réaction (Figure V.3).

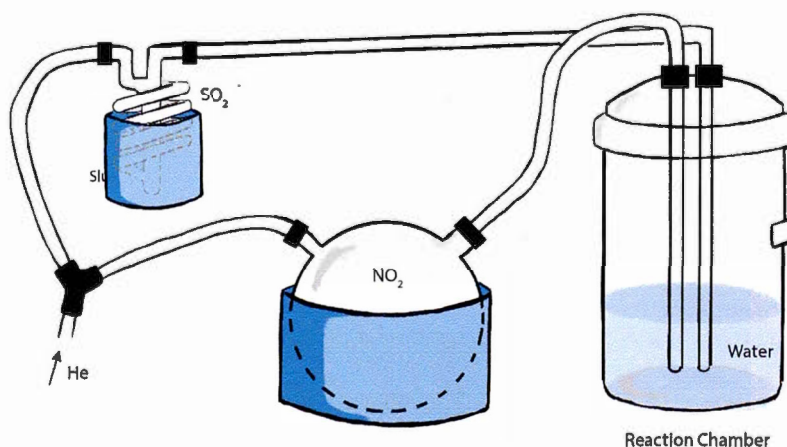


FIGURE V.3 – Schéma du montage permettant l'oxydation du SO₂ par NO₂. Un flux d'He est injecté afin de pousser les deux réactifs vers la chambre à réaction. La pression de chacun des deux réactifs est dictée par leur pression de vapeur saturante à la température de -125°C.

La chambre de réaction est une cuve en pyrex d'un volume de 5 L remplie avec 600 mL d'eau distillée à pH neutre. Pour déterminer la dépendance du fractionnement isotopique avec la température, les expériences ont été conduites à différentes températures (3°C, 15°C, 28°C, 32°C et 52°C). Ces températures ont été atteintes

via l'utilisation de cordons chauffants ou en refroidissant le réacteur avec de la glace.

A la fin de la réaction, la solution aqueuse est récupérée et les mesures de pH et de température de l'eau y sont effectuées. Pour toutes les expériences, le pH reste neutre (proche de 6) à la fin de la réaction ce qui suggère que nous sommes bien dans le cas étudié par Lee and Schwartz [1983]. La solution est ensuite mise à évaporer jusqu'à un volume total de 50 mL où la solution est acidifiée, à laquelle on ajoute du BaCl_2 afin de précipiter les sulfates formés sous forme de BaSO_4 . L'ensemble est ensuite mis à sécher à l'étuve pendant 2 jours à 70°C puis traité selon la procédure décrite dans le chapitre Section analytique.

V.3 Résultats

Les résultats isotopiques sont présentés dans le tableau V.2. Pour une gamme de température variant de 3 à 52°C , les expériences d'oxydation *via* NO_2 montrent des $\delta^{34}\text{S}$ variant de -1.921 à 11.505 ‰. Les valeurs de $\Delta^{33}\text{S}$ associées ne présentent pas de fortes anomalies (i.e < 1 ‰), variant de 0.02 à 0.05 ‰. Les valeurs de $\Delta^{36}\text{S}$ varient de -0.426 à -0.798 ‰. Afin de déterminer les $^{33}\alpha$, $^{34}\alpha$ et $^{36}\alpha$ associés à l'oxydation du SO_2 par NO_2 il est nécessaire de connaître les signatures isotopiques du SO_2 de départ. Ainsi, une expérience similaire a été effectuée où du SO_2 a été oxydé par H_2O_2 . L'expérience d'oxydation *via* H_2O_2 a permis d'obtenir des valeurs moyennes ($n=2$) de $\delta^{34}\text{S}$ de 4.344 ‰, de $\Delta^{33}\text{S}$ de 0.023 ‰ et de $\Delta^{36}\text{S}$ de -0.216 ‰. Du fait que le H_2O_2 ait été introduit en excès et du fait de son fort pouvoir oxydant, l'oxydation du SO_2 est totale. La signature isotopique du sulfate formé reflète ainsi la signature isotopique du SO_2 (Tableau V.2).

TABLE V.2 – Tableau récapitulatif des signatures isotopiques obtenues après oxydation du SO₂ de départ.

Oxydant	Température °C	$\delta^{34}\text{S}$	$\Delta^{33}\text{S}$	$\Delta^{36}\text{S}$
		$\pm 0.1 \text{ ‰} (1\sigma)$	$\pm 0.005 \text{ ‰} (1\sigma)$	$\pm 0.1 \text{ ‰} (1\sigma)$
H ₂ O ₂	20	4.344	0.023	-0.219
NO ₂	3	1.908	0.055	-0.798
	15	11.505	0.020	-0.426
	28	4.484	0.045	-0.440
	32	5.522	0.015	0.771
	52	-1.921	0.023	-0.536

V.4 Discussion

V.4.1 Fractionnement du ³⁴S durant l'oxydation

A partir des signatures isotopiques du sulfate et du dioxyde de soufre, il est possible de déterminer les $^{33}\alpha$, $^{34}\alpha$ et $^{36}\alpha$ tout comme les $^{33}\beta$ et $^{36}\beta$ associés à l'oxydation du SO₂ par NO₂. Les coefficients $^{33}\alpha$, $^{34}\alpha$ et $^{36}\alpha$ ont été calculés à partir de la relation V.3 :

$$^{3x}\alpha = \left(\frac{\delta^{3x}\text{S}_{\text{Sulfate}}}{1000} + 1 \right) / \left(\frac{\delta^{3x}\text{S}_{\text{SO}_2}}{1000} + 1 \right) \quad (\text{V.3})$$

L'ensemble des coefficients déduits est ensuite reporté dans le tableau V.3. Ces derniers varient pour le $^{34}\alpha$ de 1.0081 à 1.0216, le $^{33}\alpha$ de 1.0041 à 1.0110 et $^{36}\alpha$ de 1.0139 à 1.0400. La voie d'oxydation *via* NO₂ favorise ainsi les isotopes lourds du soufre. Afin de déterminer une expression du $^{34}\alpha$ en fonction de la température, une régression linéaire a été effectuée en introduisant nos points dans un diagramme $^{34}\alpha$ - température (Figure V.4). Sur les cinq mesures, quatre expériences (à 15, 28, 32, 52°C) s'alignent selon une tendance linéaire, contrairement à la dernière (à 3°C) qui est en dehors de la tendance.

TABLE V.3 – Tableau récapitulatif des coefficients de fractionnements isotopiques du soufre déterminés à partir de la relation V.3

Température (°C)	$^{34}\alpha$	$^{33}\alpha$	$^{36}\alpha$
3	0.9976	0.9988	0.9948
15	1.0071	1.0037	1.0133
28	1.0001	1.0001	1.0000
32	1.0012	1.0006	1.0032
52	0.9938	0.9968	0.9879

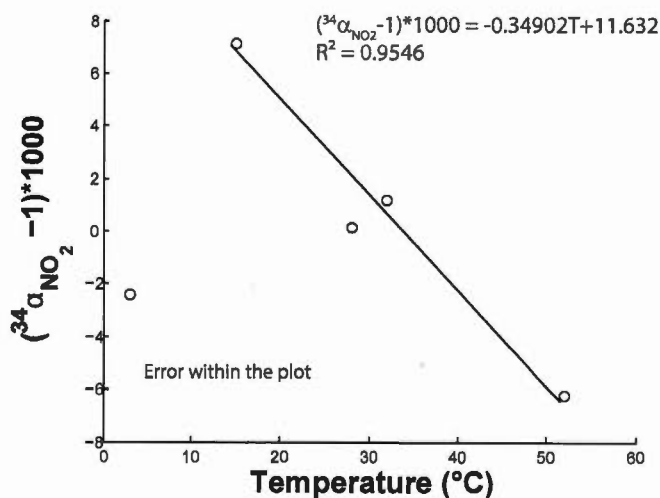


FIGURE V.4 – Relation entre $^{34}\alpha$ en fonction de la température

Les échantillons ont été traités suivant le même protocole, dans des conditions d'analyses similaires autant en ce qui concerne la chimie que l'isotopie. Le point extrême à 3°C ne peut pas, en l'état, être expliqué par un biais analytique, il faudrait réaliser un réplicat afin de nous assurer de la reproductibilité de ce point. Pour les données obtenues dans la gamme de température 15-52°C, une régression linéaire permet d'obtenir une relation en fonction de la température avec une corrélation R^2 de 0.9546 :

$$(^{34}\alpha_{\text{NO}_2} - 1) \cdot 1000 = -0.34902T + 11.632 \quad (\text{V.4})$$

Il est dès lors possible de comparer cette relation avec les trois obtenues par Harris et al. [2013a] pour les différentes voies d'oxydation (OH, H₂O₂, O₂+TMI) reportées telles que :

$$(^{34}\alpha_{\text{OH}} - 1) * 1000 = 10.60 - 0.004T \quad (\text{V.5})$$

$$(^{34}\alpha_{\text{H}_2\text{O}_2} - 1) * 1000 = 16.51 - 0.085T \quad (\text{V.6})$$

$$(^{34}\alpha_{\text{O}_2+\text{TMI}} - 1) * 1000 = -5.039 - 0.237T \quad (\text{V.7})$$

Pour la gamme de température de 15 à 52°C, la voie d'oxydation du NO₂ fractionne le ³⁴S de façon similaire à O₂ + TMI (-0.237). La dépendance du fractionnement isotopique à la température de l'oxydation du SO₂ par NO₂ est supérieure à celle de OH (-0.004T) et H₂O₂ (-0.085T) qui elles, montrent que la dépendance à la température est comparativement très faible.

V.4.2 Fractionnement dépendant de la masse durant l'oxydation

Il est possible de déduire les ³³β et ³⁶β associés à l'oxydation du SO₂ *via* NO₂. Pour rappel, le coefficient ³³β (resp. ³⁶β) est déterminé à partir de la relation suivante :

$$^{33}\beta = \frac{\ln^{33}\alpha}{\ln^{34}\alpha} \quad (\text{V.8})$$

Les coefficients β correspondent ainsi à la pente entre le ³³α et ³⁴α. Les droites de tendances qui ont permis de déterminer les différents coefficients sont reportées dans la Figure V.5A et Figure V.5B . Si l'expérience à 3°C présente un ³⁴α inexplicable, il est remarquable que cette donnée reste parfaitement cohérente avec les autres données en terme de ³³β.

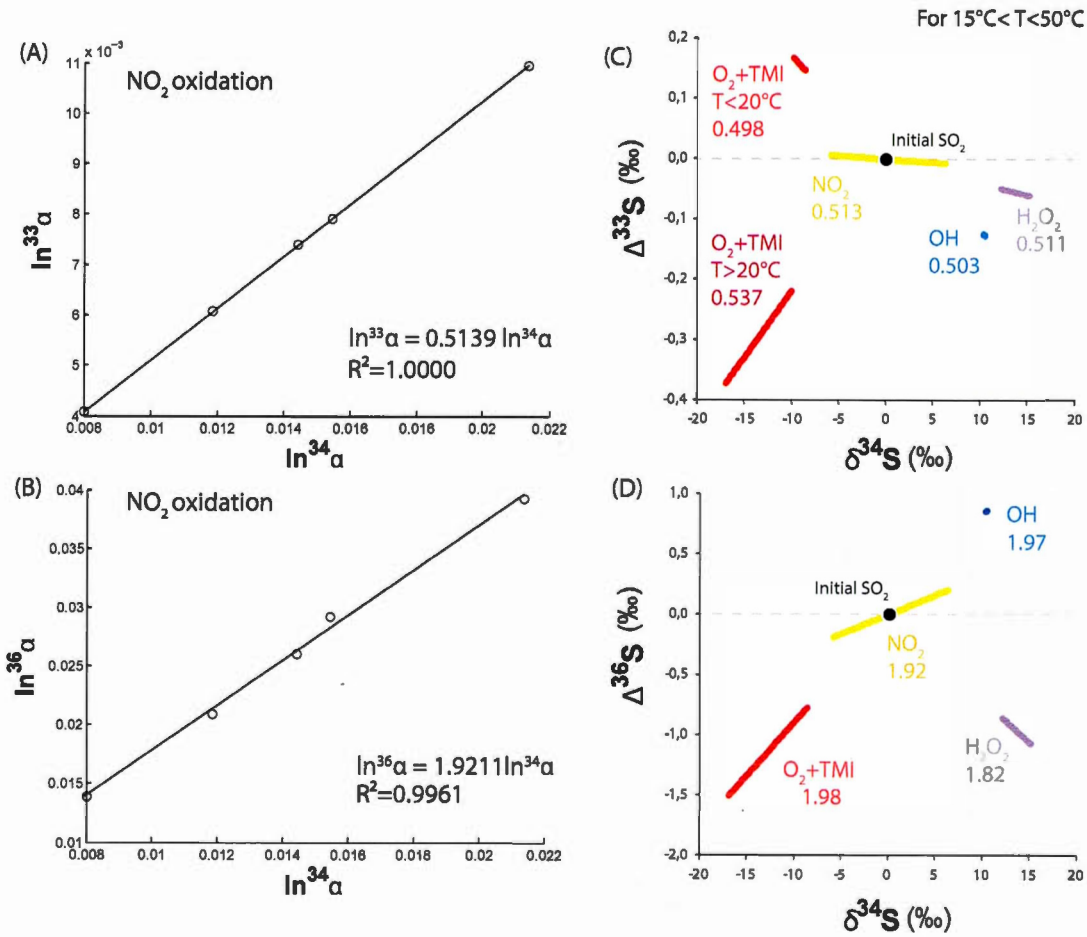


FIGURE V.5 – Relation entre (A) les $^{33}\alpha$ - $^{34}\alpha$ et (B) $^{36}\alpha$ - $^{34}\alpha$ pour l'oxydation du SO_2 à partir du NO_2 . La régression linéaire est effectuée où les valeurs de pentes représentent respectivement $^{33}\beta$ et $^{36}\beta$. Comparaison des différentes voies d'oxydation et de l'anomalie générée en (C) $\Delta^{33}\text{S}$ ainsi que (D) $\Delta^{36}\text{S}$.

Les coefficients de corrélation obtenus dans ces estimations nous confortent dans la robustesse de nos résultats, ils sont pour le $^{33}\beta$ et $^{36}\beta$ respectivement de $R^2=1$ et $R^2=0.9966$. Nous observons ainsi que le $^{33}\beta$ associé à cette réaction qui est de 0.5139 est très proche de celui défini par l'équilibre (0.515) de même pour le $^{36}\beta$ avec une valeur de 1.9211, celle de l'équilibre étant de 1.889.

Une comparaison avec les autres voies d'oxydation OH, H_2O_2 , et $\text{O}_2 + \text{TMI}$ de

pentres respectives 0.503, 0.511 et 0.498 pour $T < 20^\circ\text{C}$ montre que la voie d'oxydation *via* NO_2 génère des anomalies en $\Delta^{33}\text{S}$ de même direction que les autres et de plus faible amplitude (Figure V.5C et Figure V.5D). Elle génère également des anomalies en $\Delta^{36}\text{S}$ de même pente que OH de pente 1.97 et O_2+TMI de pente 1.98 également de plus faible amplitude. En comparant le coefficient de fractionnement $^{34}\alpha$ et ses $^{33}\beta$ et $^{36}\beta$ associés, nous observons que la voie d'oxydation *via* NO_2 présente des coefficients caractéristiques.

Du fait des paramètres similaires $^{33}\beta$ (0.514) et $^{33}\beta$ (1.921)   ceux de l'équilibre (resp 0.515 et 1.889), nous pouvons dès lors conclure que cette voie d'oxydation du SO_2 ne permet pas d'expliquer les fortes anomalies en $\Delta^{33}\text{S}$ (0.5 ‰).

V.4.3 Implication pour la géochimie isotopique du soufre dans les aérosols urbains

Les trois voies d'oxydation considérées OH, H_2O_2 et O_2+TMI dans notre modélisation (Chapitre 4) ainsi que le modèle de Harris et al. [2013a] ne permettent pas d'expliquer les anomalies $\Delta^{33}\text{S}$ observées de 0.5 ‰. L'obtention de ces nouvelles données permet de discuter le rôle de NO_2 pour rendre compte des signatures isotopiques en soufre des aérosols. En reprenant le modèle présenté dans le chapitre pr c dent (Figure V.6), nous avons introduit les $^{34}\alpha_{\text{NO}_2}$, $^{33}\beta_{\text{NO}_2}$ et $^{36}\beta_{\text{NO}_2}$ afin de tester le rôle du NO_2 dans l'enregistrement isotopique du soufre des aérosols.

Les hypothèses sont les mêmes que celles présentées dans le Chapitre 4. Pour rappel, la base du modèle suit l'équation suivante (VI.6) :

$$^{34}\alpha_{\text{global produit-SO}_2} = \frac{^{34}R_{\text{produits}}}{^{34}R_{\text{SO}_2}} = \frac{X^{34}R_{\text{ox}} + (1-X)^{34}R_{\text{dep}}}{^{34}R_{\text{SO}_2}} \quad (\text{V.9})$$

avec X : le pourcentage de SO_2 qui s'oxyde (40%), le $^{34}R_{\text{dep}}$ et $^{34}R_{\text{SO}_2}$ sont

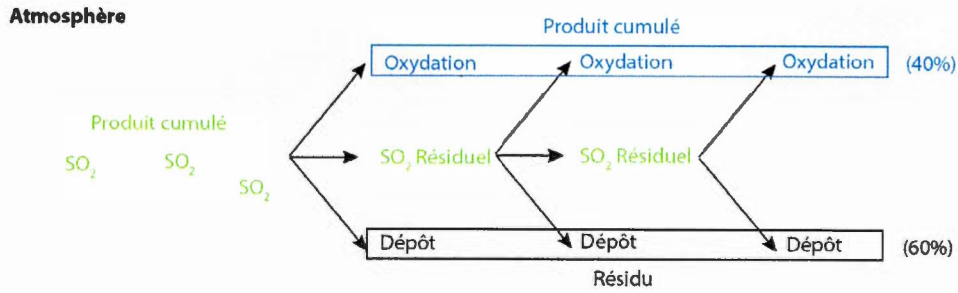


FIGURE V.6 – Relation entre les $\delta^{34}\text{S}$ et $\Delta^{33}\text{S}$ dans le produit cumulé et dans le résidu issu des différentes voies d'oxydation du SO_2 .

décrits dans le Chapitre 4. L'incorporation de ces nouveaux paramètres modifie ainsi l'équation suivante :

$$^{34}\alpha_{\text{ox}} = a^{34}\alpha_{\text{OH}} + b^{34}\alpha_{\text{TMI}} + c^{34}\alpha_{\text{H}_2\text{O}_2} + d^{34}\alpha_{\text{NO}_2} \quad (\text{V.10})$$

avec

$$a + b + c + d = 1 \quad (\text{V.11})$$

Les différents $^{34}\alpha$, $^{33}\beta$, $^{36}\beta$ utilisés dans le modèle, déterminés pour une température de 19°C, sont reportés dans le tableau V.4. Notons que les valeurs pour le dépôt sec ont été déterminées précédemment dans le Chapitre 4. Du fait de la proximité des valeurs de $^{33}\beta$, $^{36}\beta$ obtenues dans la partie V.4.2 avec celles de l'équilibre, il n'est pas nécessaire de s'intéresser à l'effet uniquement d'une oxydation *via* NO_2 puisque cette voie d'oxydation ne permet évidemment pas d'expliquer à elle seule les fortes anomalies de $\Delta^{33}\text{S}$.

Nous testons ici la combinaison des différentes voies d'oxydation en suivant l'équation V.10 sur les signatures isotopiques formées. L'ensemble des possibilités de $^{34}\alpha_{\text{ox}}$ a tout d'abord été exploré où les valeurs de a, b, c et d varient de 0 à 1 avec un pas de 0.1. Les valeurs obtenues de $^{34}\alpha_{\text{ox}}$ varient ainsi entre 0.9933 et 1.0031 qui

TABLE V.4 – Récapitulatif des β utilisés dans notre modèle en incorporant les données de NO_2 . Ces valeurs sont soit calculées^a, soit issues de Harris (Comm. Pers.)^b, ou encore de [Harris et al., 2013a]^c

		$\alpha_{\text{p}/\text{SO}_2}^{34}$ (19°C)	$^{33}\beta$	$^{36}\beta$
Oxydation en phase gazeuse	OH	1.0105 ^a	0.503 ^c	1.97 ^b
Oxydation en phase aqueuse	H ₂ O ₂	1.0148 ^a	0.511 ^c	1.82 ^b
	O ₂ +TMI	0.9904 ^a	0.498 ^c	1.98 ^b
	NO ₂	1.0050 ^a	0.514 ^a	1.92 ^a
Depôt	Sec	0.9952 ^a	0.506 ^a	1.949 ^a

correspondent respectivement à 100% d'oxydation *via* TMI et H₂O₂. Les valeurs intermédiaires correspondent à diverses proportions des quatre voies d'oxydation. Les R_{dep} et R_{ox} ont ainsi été déterminés permettant de déduire respectivement leurs $\delta^{34}\text{S}$, $\Delta^{33}\text{S}$ et $\Delta^{36}\text{S}$. L'ensemble des valeurs de $\delta^{34}\text{S}$ varie ainsi de -62 à 36 ‰, celles du $\Delta^{33}\text{S}$ varient de -1 à 6 ‰ et celles du $\Delta^{36}\text{S}$ de -8 à 22 ‰. Du fait que les aérosols urbains sont caractérisés par une gamme de $\delta^{34}\text{S}$ variant de 0 à 20 ‰ et plus généralement de 0 à 10 ‰, nous avons restreint la gamme du modèle à ces valeurs. Les anomalies de $\Delta^{33}\text{S}$ et $\Delta^{36}\text{S}$ associées sont présentées en Figure V.7 et représentées par la bande colorée. Cette bande regroupe toutes les variations de compositions isotopiques en fonction de la fraction restante pour chaque $^{34}\alpha$, $^{33}\beta$ et $^{36}\beta$. On y observe à nouveau que les anomalies $\Delta^{33}\text{S}$ atteignant des valeurs de 0.5 ‰ ne peuvent pas être expliquées avec les hypothèses considérées.

S'il n'est pas possible de déterminer une contribution précise de chacune des voies d'oxydation du SO_2 , celle *via* NO_2 est non seulement appuyée par les données cinétiques, elle est renforcée par les données chimiques atmosphériques qui soulignent son importance. En effet, durant les périodes où la pollution est intense, les concentrations en NO_2 sont particulièrement importantes [Chen et al. 2017, Gao et al. 2016] celles de la station 98 à Montréal varient entre 2 et 50 ppb

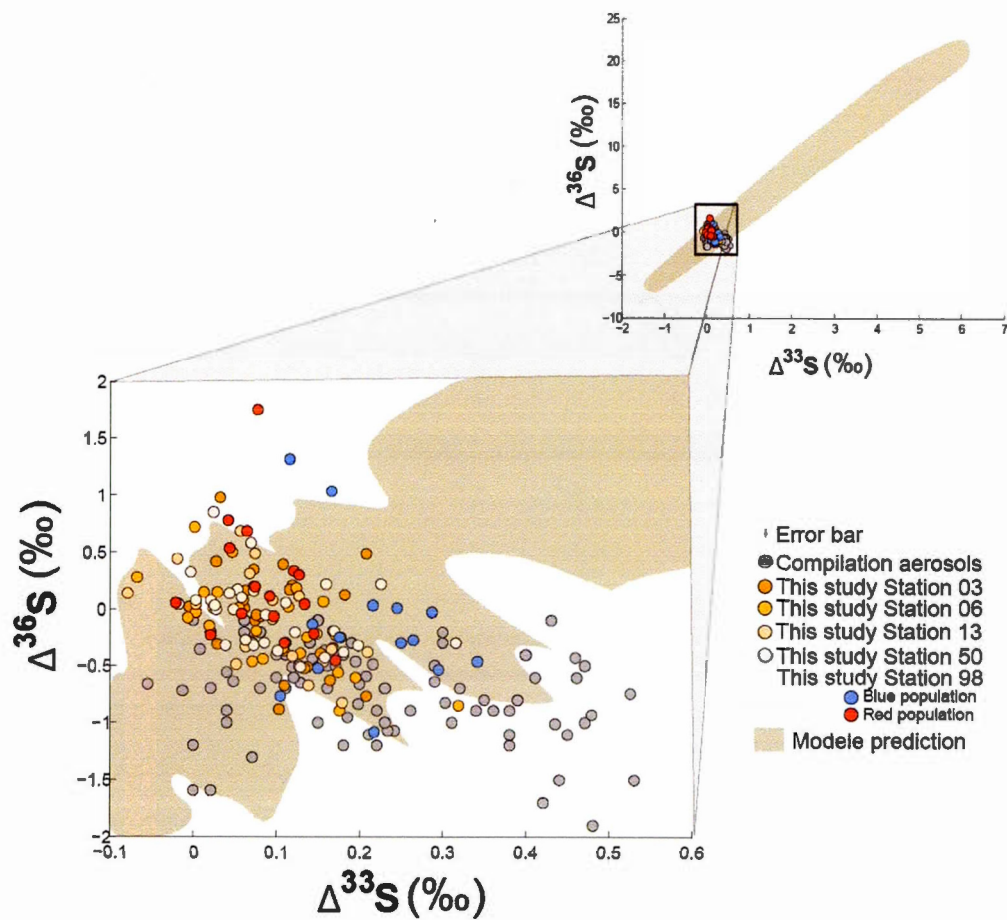


FIGURE V.7 – Prédiction des anomalies $\Delta^{33}\text{S}$ et $\Delta^{36}\text{S}$ du modèle

(Figure V.8). Considérer l'oxydation de SO_2 *via* NO_2 est d'autant plus pertinent

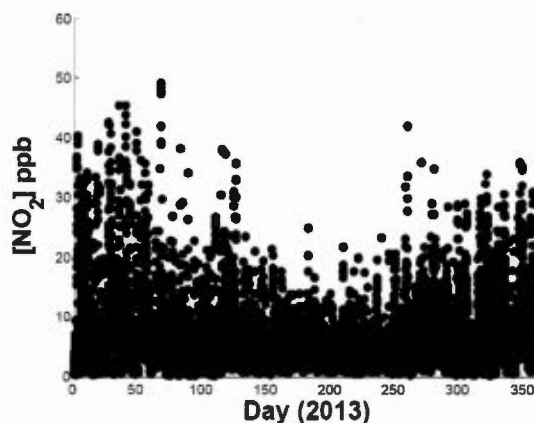
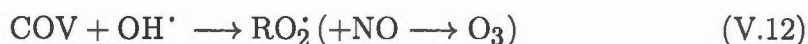


FIGURE V.8 – Concentration du NO_2 au cours du temps dans la station 98. Chaque point représente un relevé à chaque heure. Les concentrations sont les plus élevées en hiver atteignant une cinquantaine de ppb. Les données ont été récupérées sur le site de la RSQA (<http://ville.montreal.qc.ca>).

que les données montrent que la concentration de NO_2 est en forte concentration (> 10 ppb). Or d'après la chimie atmosphérique, NO_2 diminue la quantité de O_3 et de H_2O_2 . En effet, cette espèce intervient dans le cycle de formation des espèces HOx (OH et HO_2^\bullet) et des composés organiques volatils (COV) (Figure V.9), qui interviennent dans la formation d' O_3 dans la troposphère [Camredon and Aumont, 2007].

Les composés organiques volatils sont principalement des hydrocarbures d'origine naturelle ou anthropique primaires. Leur oxydation *via* OH permet de former des radicaux peroxy (RO_2^\bullet) qui interviendront dans la formation de NO_2 et donc de O_3 , mais également dans la formation de H_2O_2 .

Les radicaux OH vont avoir deux voies réactionnelles possibles :



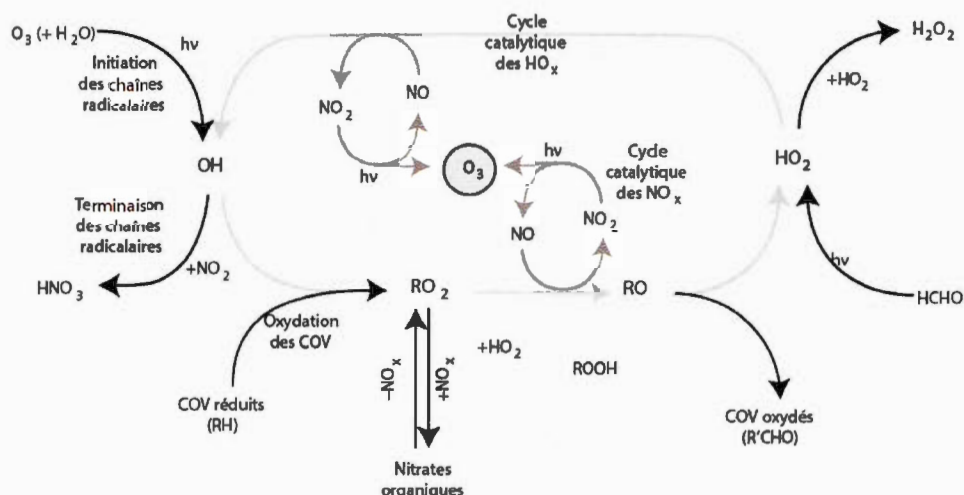


FIGURE V.9 – Cycle des NO_x , HO_x , et des COV impliqués dans la formation d' O_3 mais également de H_2O_2 . On observe que toutes les espèces impliquées dans les voies d'oxydation du SO_2 interviennent dans ce cycle (modifié de [Camredon and Aumont \[2007\]](#))



Le cycle lié à la formation de l' O_3 dans la troposphère est complexe, mais il existe deux régimes (1) un régime saturé en NO_x ; où les concentrations de NO_2 sont élevées et celles des COV faibles et (2) un régime limité par les NO_x où leurs concentrations ne dépassent pas quelques ppb.

Dans un régime saturé en NO_x , cas typique d'une zone urbaine ($NO_2 >$ quelques ppb [Camredon and Aumont \[2007\]](#)), la réaction V.13 est la plus efficace. De fait, la concentration de NO_2 à Montréal varie au cours de l'année atteignant les valeurs les plus élevées en hiver jusqu'à une cinquantaine de ppb et une vingtaine de ppb en été ce qui place (Figure V.8) la ville de Montréal certainement dans le cas d'un régime saturé en NO_x . Le cycle est ainsi perturbé puisque le budget de OH pour décomposer les COV en RO_2^{\cdot} diminue. La diminution voire l'absence de RO_2^{\cdot} entraîne alors une diminution de la production d'oxydants (OH , O_3 , H_2O_2), abaissant ainsi l'efficacité des voies d'oxydation dans lesquelles elles sont

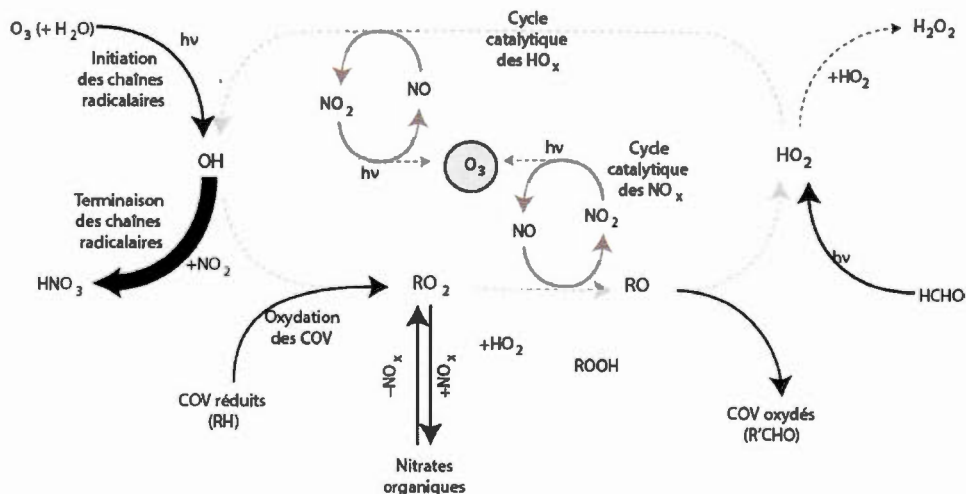


FIGURE V.10 – Cycle des NO_x, HO_x, et des COV en régime saturé des NO_x. La réaction NO₂+OH étant favorisée, ce qui aboutit à une baisse de production des autres produits oxydants (modifié de [Camredon and Aumont \[2007\]](#))

impliquées (Figure V.10). Cette baisse, représentée par des traits en pointillés, est également affectée par le fait qu'en période de pollution intense, l'activité photochimique est faible empêchant la photolyse du NO₂ [[Gao et al., 2015](#)], et diminuant encore le budget de l'O₃.

Cette observation atmosphérique est d'autant plus pertinente que les anomalies isotopiques en $\Delta^{33}\text{S}$ mesurées au centre ville de Montréal dans les stations 03, 06, 13 et 50 sont plus faibles (avec un maximum de 0.2 ‰) que celles enregistrées dans la station 98 (0.35 ‰) située en dehors du centre ville. Les stations 03, 06, 13 et 50 devraient ainsi être plus soumises à l'oxydation *via* NO₂ diluant ainsi les anomalies en $\Delta^{33}\text{S}$ apportées en ville.

Si la voie d'oxydation du SO₂ *via* NO₂ pourrait être efficace dans les zones urbaines où sa contribution aurait été particulièrement sous-estimée par les modèles atmosphériques, cette voie ne permet néanmoins pas de créer des anomalies en $\Delta^{33}\text{S}$ atteignant des valeurs de 0.5 ‰. Les anomalies observées à Montréal en hiver atteignant des valeurs de 0.25 ‰ ne peuvent donc pas encore être expliquées

ni par l'oxydation *via* NO₂ ni par les autres oxydants précédemment étudiés. De fait, d'autres processus doivent être impliqués en période hivernale.

Conclusion partielle

Des expériences ont été effectuées afin de déterminer les coefficients de fractionnements impliqués pour les différents isotopes du soufre lors de l'oxydation du SO₂ par NO₂. De ces expériences, il a été possible de déterminer une expression de $^{34}\alpha_{\text{NO}_2} = -0.34902T + 11.632$ et déduire des $^{33}\beta$ de 0.5139 et $^{36}\beta$ de 1.9211. L'oxydation *via* NO₂ génère des signatures isotopiques dans les sulfates similaires à celles *via* H₂O₂ et OH. Elle semble ainsi être une alternative possible des différentes voies d'oxydation. Les contributions de ces deux dernières voies peuvent ainsi être surestimées si la voie d'oxydation du SO₂ par NO₂ n'est pas prise en compte. La chimie atmosphérique montre de plus que dans un milieu riche en NO_x, la concentration de OH, H₂O₂, O₃ est amoindrie, l'importance de ces voies sera également amoindrie impliquant *in fine* une contribution beaucoup plus importante de la voie d'oxydation *via* en phase aqueuse NO₂ en milieu urbain.

CHAPITRE VI

LES SULFINS, TRACEURS DE PROCESSUS ATMOSPHERIQUES

VI.1 Introduction

Les sulfins, se présentant sous la forme de croûtes noires formées sur les bâtis et sculptures en calcaire dans les villes, sont des composés issus des dépôts atmosphériques secs et humides [Rivas et al., 2014, Charola and Ware, 2002]. Ces composés ne sont retrouvés que dans des parties non exposées et à l'abri des pluies, puisque ces dernières lessiveront toutes les parties exposées empêchant ainsi la préservation des sulfins. Altérant l'apparence des monuments, ce sont donc des composés largement connus et généralement enlevés par les services du patrimoine historique dans chaque pays.

Constitués d'une matrice de gypse de formule $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ et de nombreuses particules métalliques telles que Fe, Cr, Ni-Pb, les sulfins sont également composés d'une grande proportion de particules carbonées [Rodriguez-Navarro and Sebastian, 1996] conférant aux sulfins cette couleur noire caractéristique. Les études de Montana et al. [2012], Pyc and Schiavon [1989] par analyses isotopiques et chimiques ont montré que l'origine du soufre le constituant, était essentiellement atmosphérique tandis que l'étude de Rodriguez-Navarro and Sebastian [1996] conclut que le soufre provenait essentiellement des résidus de combustion ainsi que des embruns marins. Les sulfins seraient ainsi formés à partir de soufres primaires et secondaires comme les aérosols, suggérant que les sulfins semblent être

des traceurs de la composition de l'atmosphère.

Les réactions proposées aboutissant à la formation des sulfins sont différentes selon que le soufre est issu d'un dépôt sec ou humide. Ainsi dans le cas de dépôt humide, l'ensemble de réactions proposées est tel que :



Cette première réaction est réalisée à l'interface d'une particule carbonée *via* des catalyseurs métalliques [Rodriguez-Navarro and Sebastian, 1996]. Elle est suivie d'une réaction d'hydrolyse en présence d'eau formant de l'acide sulfurique selon :



Enfin, l'acide sulfurique formé réagira avec le calcaire formant ainsi le gypse suivant l'équation :



Dans le cas d'un dépôt sec, le SO_2 réagit directement avec le calcaire [Olaru et al., 2010] selon :



Où l'eau fait référence à la fine pellicule présente à la surface du bâti humide. Les réactions de formations de sulfins sont donc de type liquide-solide. Nous précisons également que la formation de gypse n'est pas instantanée, puisqu'elle résulte d'une compétition entre précipitation et dissolution [Rodriguez-Navarro and Se-

[bastian, 1996](#)].

Bien que la formation des sulfin s résulte d'une multitude de réactions, les sulfin s se présentent ainsi comme des composés pertinents afin de caractériser au premier ordre les dépôts atmosphériques. Contraindre les processus de formations des sulfin s permettrait ainsi de mieux comprendre le devenir du SO₂ déposé et donc du cycle du S.

VI.2 Echantillonnage

Des échantillons de sulfin s ont été prélevés par nos collègues de l'Université Pierre et Marie Curie dans les rues, mais également sur les   glises et les palais rencontrés de Sens jusqu'à Fécamp (Figure [VI.1](#)). Les localisations ainsi qu'une description des échantillons de sulfin s ont été reportées et sont présentées en Annexe (Genot et al. in prep).

Les échantillons ont ensuite été traités afin d'extraire les sulfates en les convertissant en BaSO₄ suivant la technique décrite par [Le Gendre et al. \[2017\]](#). Les sulfates extraits des sulfin s ont tout d'abord fait l'objet d'une analyse multi-isotopique de l'oxygène (Genot in prep), puis d'une analyse multi-isotopique du soufre que nous avons effectuée. Les échantillons nous sont donc parvenus traités sous forme de poudre de BaSO₄ que nous avons analysés suivant le protocole décrit dans le chapitre 2.

VI.3 Résultats

Les résultats isotopiques obtenus sont présentés dans le Tableau [VI.5](#). L'ensemble des données présente des valeurs de $\delta^{34}\text{S}$ variables allant de -2    14 ‰ accompagnées d'anomalies négatives en $\Delta^{33}\text{S}$ variant de -0.3 à 0 ‰. Ces données

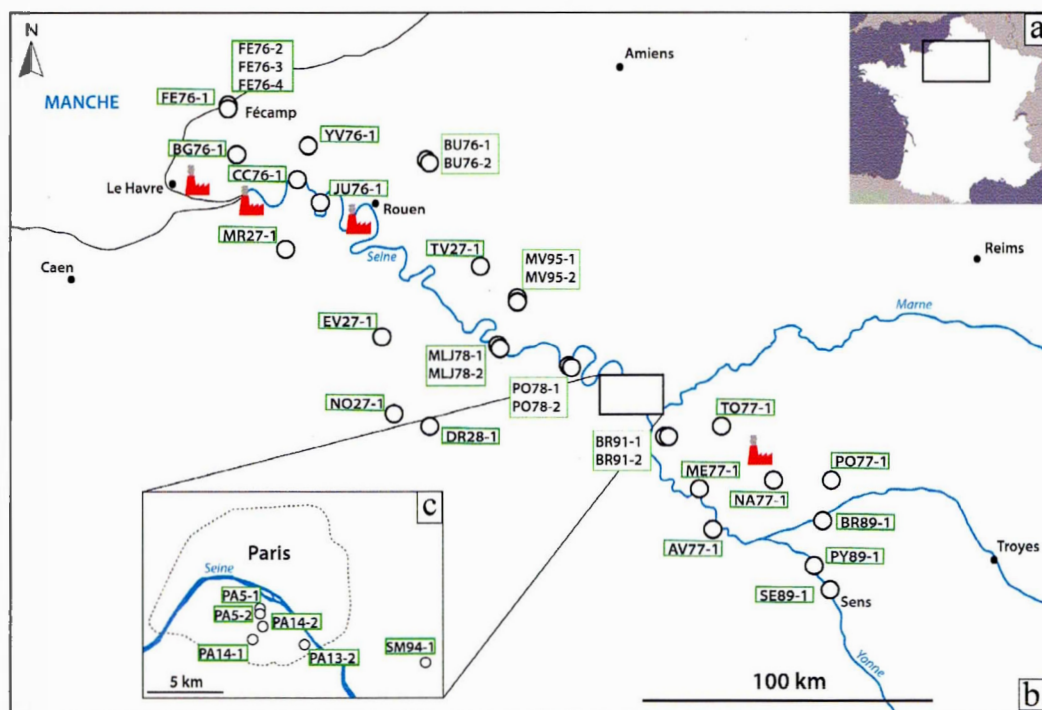


FIGURE VI.1 – Carte de prélèvements des sulfins réalisés par l'équipe de l'IStep à l'Université Pierre et Marie Curie allant de Sens à Fécamp. (Genot et al. in prep)

présentent également des anomalies négatives en $\Delta^{36}\text{S}$, variant de -0.7 à -0.2 ‰ avec une valeur moyenne à -0.4 ‰. Ces objets présentent donc des anomalies négatives tant en $\Delta^{33}\text{S}$ qu'en $\Delta^{36}\text{S}$. Les échantillons issus du même département (les deux derniers chiffres dans le nom des échantillons) partagent le même code couleur afin de tester le paramètre de l'influence marine soit la distance par rapport à la mer (Figure VI.2). Cependant aucune tendance ne se dégage ; les signatures isotopiques en $\delta^{34}\text{S}$, $\Delta^{33}\text{S}$ et $\Delta^{36}\text{S}$ n'étant pas homogènes au sein d'un même département. Par exemple, dans le département 76, les valeurs du $\delta^{34}\text{S}$ varient de -2 à 5 ‰, celles du $\Delta^{33}\text{S}$ varient de -0.2 à 0 ‰ et la gamme du $\Delta^{36}\text{S}$ varie de -0.2 à -0.8 ‰. Le paramètre géographique peut ainsi être écarté et ne permet pas d'expliquer la variabilité isotopique mesurée dans les sulfins.

TABLE VI.1 – Compositions isotopiques du soufre mesurées dans les sulfins prélevés dans un transect de la région parisienne de Fécamp à Sens. Les noms des échantillons représentent les départements et sont reportés dans la Figure VI.1

Échantillons	$\delta^{34}\text{S}$ $\pm 0.1\text{‰} (1\sigma)$	$\Delta^{33}\text{S}$ $\pm 0.005\text{‰} (1\sigma)$	$\Delta^{36}\text{S}$ $\pm 0.1\text{‰} (1\sigma)$
BU76-1	3.552	-0.095	-0.365
FE76-1	0.954	-0.163	-0.587
FE76-2	-1.147	-0.036	-0.763
FE76-3	-0.253	-0.086	-0.664
FE76-4	1.546	-0.171	-0.362
BG76-1	4.939	-0.096	-0.466
CC76-1	5.825	-0.070	-0.425
JU76-1	2.926	-0.011	-0.240
TV27-1	13.988	-0.021	-0.541
MR27-1	2.817	-0.150	-0.489
NO27-1	1.780	-0.041	-0.451
MV95-1	10.168	-0.042	-0.395
MV95-2	8.119	-0.081	-0.493
PO78-1	5.750	-0.072	0.218
MLJ78-1	8.303	-0.003	-0.519
MLJ78-2	8.711	-0.081	-0.465
PA14-2	-1.511	-0.207	-0.503
PA13-2	-0.872	-0.104	-0.582
PA5-1	0.471	-0.336	-0.321
SM94-1	3.595	-0.132	-0.284
BR91-1	13.512	-0.022	-0.217
DR28-1	-2.225	-0.265	-0.340
ME77-2	-0.538	-0.210	-0.285
AV77-1	2.247	-0.072	-0.332
TO77-1	12.033	-0.020	-0.635
PO77-1	-2.663	-0.070	-0.499
NA77-1	2.405	-0.114	-0.489
SE89-1	3.151	-0.114	-0.409
PY89-1	0.462	-0.206	-0.474
BR89-1	8.858	-0.102	-0.417

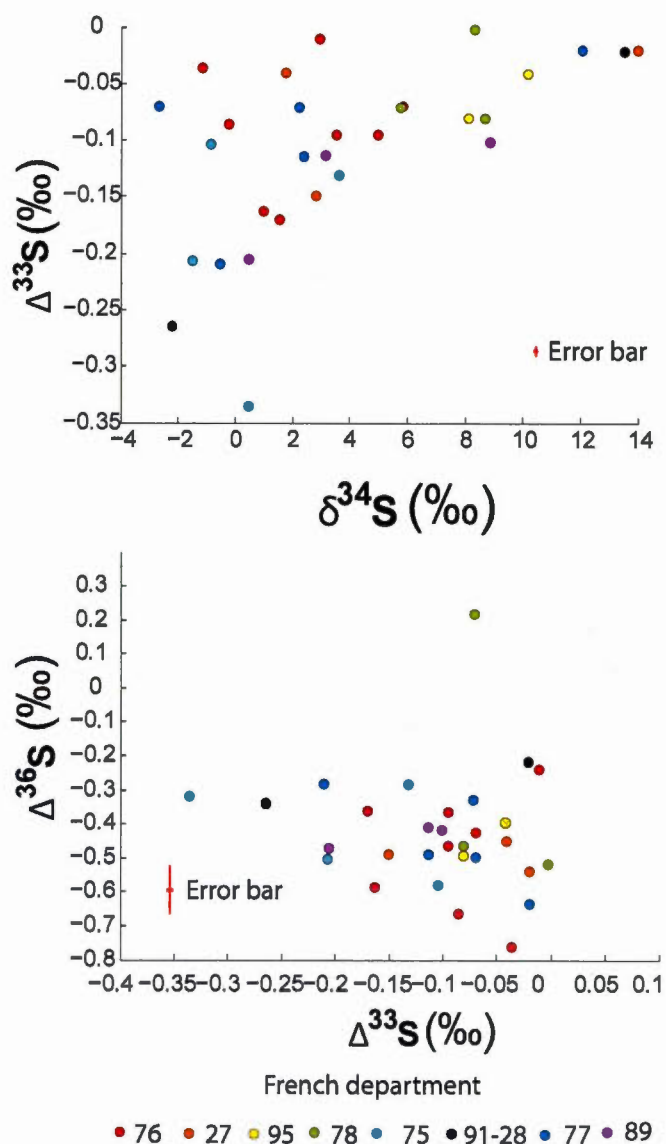


FIGURE VI.2 – Compositions isotopiques du soufre mesurées dans les sulfins prélevés dans un transect de la région parisienne de Fécamp à Sens. Les échantillons issus du même département partagent le même code couleur.

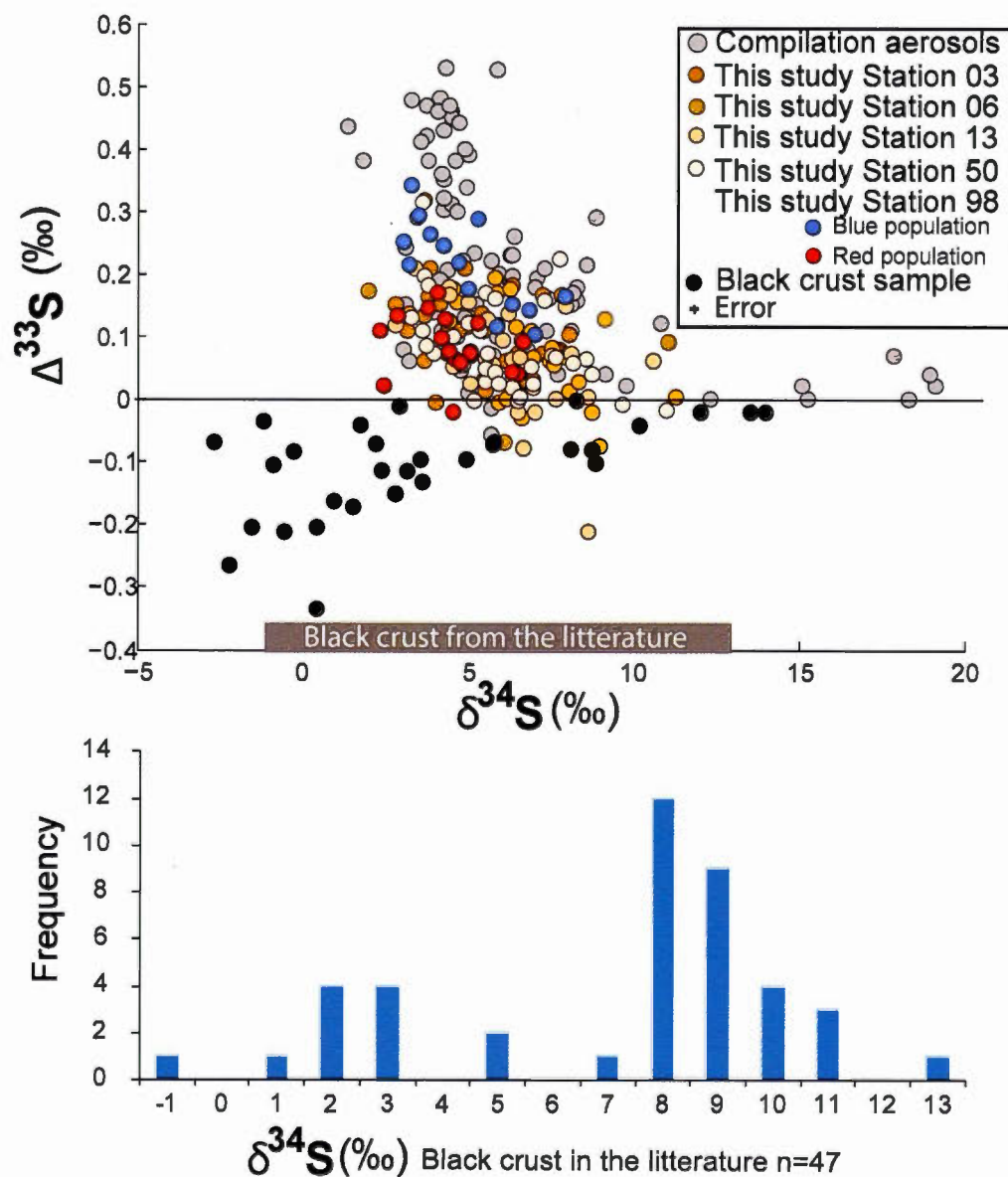


FIGURE VI.3 – Comparaisons des signatures isotopiques mesurées dans les aérosols et dans les sulfins . Les $\delta^{34}\text{S}$ sont également reportés pour les sulfins issus de la littérature [Siegesmund et al., 2007, Rivas et al., 2014, Montana et al., 2008, Török, 2008, Montana et al., 2012].

VI.4 Discussion

Les données mesurées sont comparées à celles présentes dans la littérature (Figure VI.3), qui ne recense jusqu'à présent que le $\delta^{34}\text{S}$ [Siegesmund et al., 2007, Rivas et al., 2014, Montana et al., 2008, Török, 2008, Montana et al., 2012]. Nos données sont cohérentes et inscrites dans la gamme de $\delta^{34}\text{S}$ reportée dans la littérature qui varie entre -1 et 13 ‰. Ainsi les signatures isotopiques des sulfins mesurées en France s'inscrivent bien dans celles mesurées en Europe. Il n'existe à notre connaissance pas d'études effectuées dans d'autres pays.

VI.4.1 Hypothèse des mélanges ?

Au vu de la répartition des données en $\delta^{34}\text{S}$ et $\Delta^{33}\text{S}$, il est possible d'expliquer ces données par l'implication de trois pôles de mélanges avec un pôle D' caractérisé par un $\delta^{34}\text{S}_D$ de 20 ‰ et un $\Delta^{33}\text{S}_D$ de 0 ‰, un pôle E' caractérisé par un $\delta^{34}\text{S}_E$ de -4 ‰ et un $\Delta^{33}\text{S}_E$ de 0 ‰ et un pôle F' caractérisé par un $\delta^{34}\text{S}_F$ de 0 ‰ et un $\Delta^{33}\text{S}_F$ de -0.4 ‰ (Figure VI.4).

Le pôle D' présenterait des valeurs de $\delta^{34}\text{S}$ élevées supérieures à 15 ‰. Ce pôle pourrait également être caractérisé par une valeur de $\delta^{34}\text{S}$ à 21 ‰, l'apparentant ainsi au pôle eau de mer, en accord avec une signature $\Delta^{33}\text{S}$ de 0.05 ‰. Le pôle E' pourrait s'apparenter, tout comme pour les aérosols (Chapitre 4), à un pôle anthropique dont les valeurs de $\delta^{34}\text{S}$ varient de 0 à 20 ‰ et des valeurs de $\Delta^{33}\text{S}$ proches de 0 ‰. Le pôle F' serait caractérisé par des valeurs isotopiques $\Delta^{33}\text{S}$ les plus extrêmes, cependant aucune source caractérisée par ces signatures ($\delta^{34}\text{S} = -4$ ‰ et $\Delta^{33}\text{S} = -0.35$ ‰) n'est à ce jour connue.

L'existence de deux des trois pôles (D') et (E') est appuyée par l'étude de Rodriguez-Navarro and Sebastian [1996] qui observe une origine primaire du soufre, issu des

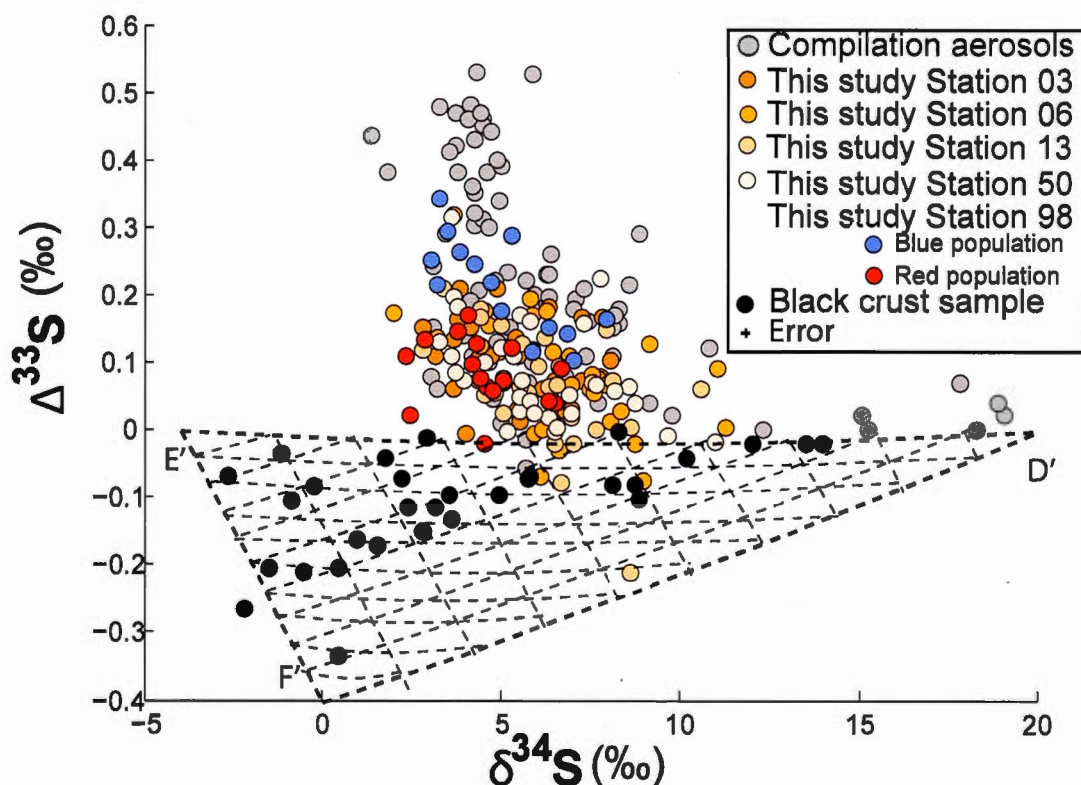


FIGURE VI.4 – Hypothèse de trois pôles de mélanges D', E', F' afin d'expliquer les signatures isotopiques des sulfins.

embruns marins ainsi que des produits de la combustion. Cette hypothèse est cohérente du point de vue isotopique puisque 90% des sulfins de Paris pourraient être expliqués par des aérosols primaires issus de la combustion (Figure VI.5) dans le sens où ceux-ci sont distribués dans le champ défini par ces mêmes sources (Chapitre 3).

Or les données minéralogiques montrent que la formation de sulfins est accompagnée d'une dissolution des calcaires initialement présents suggérant l'implication d'une réaction entre le soufre et le calcaire [Ruffolo et al., 2015, Pozo-Antonio et al., 2017] et donc d'une origine secondaire du soufre. Cette origine secondaire est de plus soutenue par les données isotopiques en oxygène (Annexe, Genot,

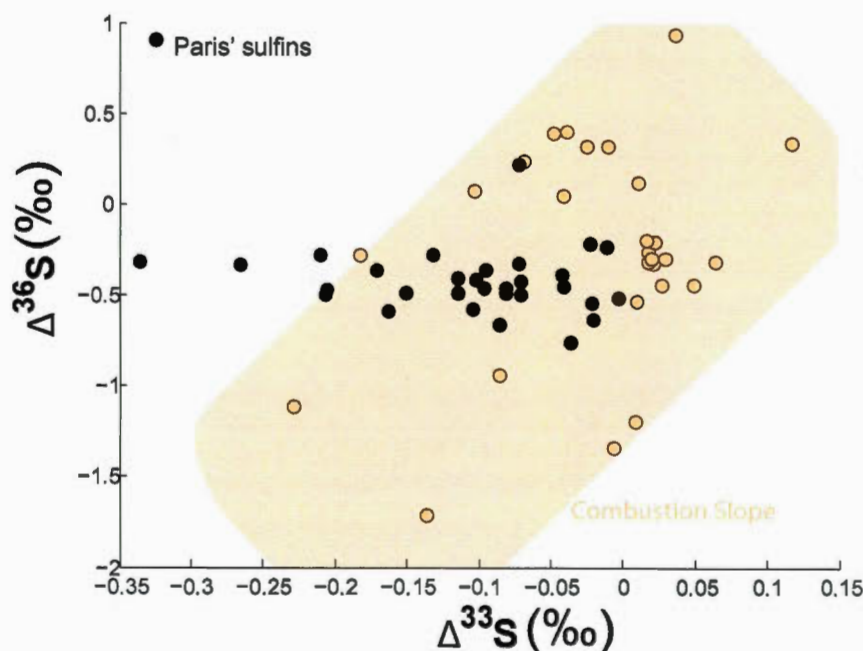


FIGURE VI.5 – Signatures isotopiques des sulfins dans le diagramme $\Delta^{33}\text{S}$ - $\Delta^{36}\text{S}$ en comparaison avec les produits de combustions.

Comm. Pers.). En effet, les échantillons présentant des $\delta^{34}\text{S}$ de 15 ‰ susceptibles de correspondre à un pôle eau de mer sont caractérisés par des $\delta^{18}\text{O}$ de 18 ‰ tandis que les sulfates de l'eau de mer sont caractérisés par une valeur de $\delta^{18}\text{O}$ de 8 ‰ [Markovic et al., 2016]. De plus, nous n'observons pas de relation entre les multi-isotopes du soufre et la distance à la mer (Annexe).

Plus vraisemblablement, et comme pour les aérosols, un processus secondaire est logiquement responsable de ces fortes anomalies négatives en $\Delta^{33}\text{S}$ en accord avec les observations minéralogiques. Du fait que les signatures isotopiques des sulfins et des aérosols semblent être conjuguées, un mécanisme commun pourrait exister et être à même d'expliquer leurs signatures. Nous explorons cette possibilité dans les paragraphes qui suivent.

VI.4.2 Processus complémentaire à celui observé dans les aérosols ?

VI.4.2.0.1 Comparaison avec le modèle

Une comparaison des anomalies en $\Delta^{33}\text{S}$ et $\Delta^{36}\text{S}$ dans les sulfins avec les aérosols secondaires (Chapitre 4) qui, pour rappel, sont caractérisés par des valeurs de $\Delta^{33}\text{S}$ positives et de $\Delta^{36}\text{S}$ négatives, montre que leurs anomalies en $\Delta^{36}\text{S}$ sont

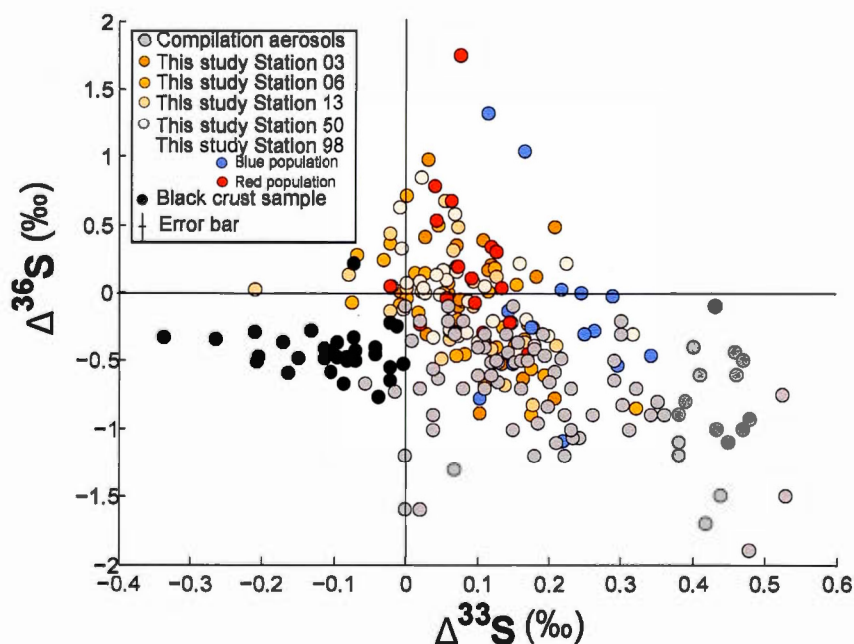


FIGURE VI.6 – Relation entre les $\Delta^{33}\text{S}$ - $\Delta^{36}\text{S}$ des aérosols urbains ainsi que des sulfins. Les sulfins sont caractérisés par des valeurs de $\Delta^{33}\text{S}$ négatives tandis que les aérosols urbains sont caractérisés par des anomalies en $\Delta^{33}\text{S}$ positives.

toutes deux négatives (Figure VI.6). En effet, dans le chapitre 4, nous avons suggéré que les aérosols de Montréal caractérisés par des valeurs de $\Delta^{36}\text{S}$ positives avaient une origine primaire. Nous étudierons ainsi la complémentarité entre les sulfins et les aérosols secondaires. Le modèle, présenté dans le chapitre 4, a

considéré que le SO_2 dans l'atmosphère formait deux produits : les sulfates des aérosols ainsi que le SO_2 déposé. Or, par définition, les sulfines proviennent des dépôts du SO_2 , processus pour lequel nous avons calculé dans le chapitre 4, un fractionnement isotopique théorique déduit à partir des rapports de diffusivités moléculaires des isotopologues du SO_2 .

Nous discutons ici si le dépôt, comme processus complémentaire à l'oxydation du SO_2 , est responsable des anomalies négatives en $\Delta^{33}\text{S}$ et $\Delta^{36}\text{S}$. Dans cette optique, les signatures isotopiques des sulfines reflètent celles du SO_2 déposé. Sinon, une alternative serait qu'un processus supplémentaire permettant de rendre compte des anomalies rencontrées est impliqué mais ceci reposerait sur aucune observation (Figure VI.7).

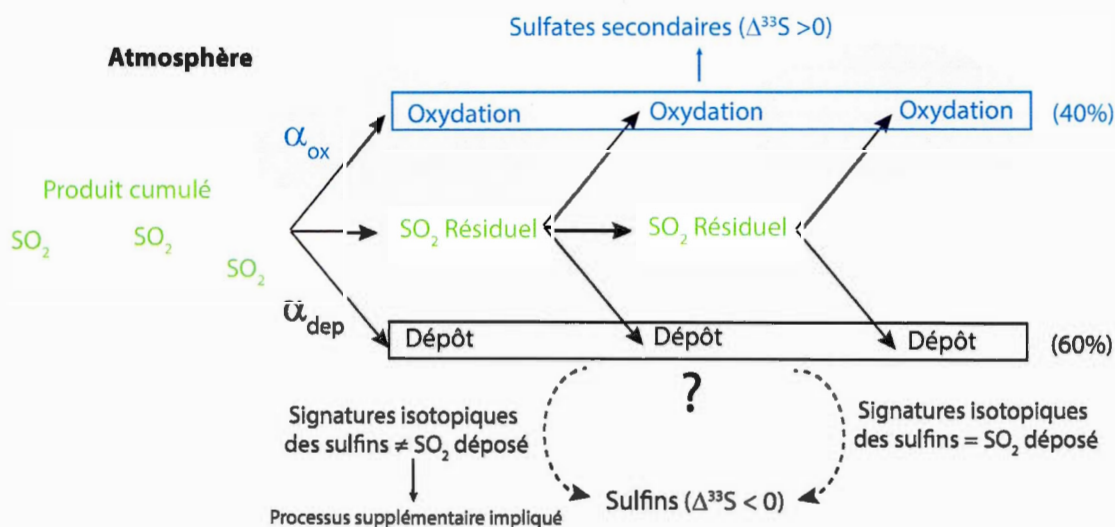


FIGURE VI.7 – Modèle conceptuel permettant d'expliquer les compositions isotopiques dans les sulfines. Le processus complémentaire supposé permettant d'obtenir des $\Delta^{33}\text{S}$ conjugués entre sulfines et aérosols est le dépôt. Si les signatures isotopiques du SO_2 déposé sont différentes de celles observées dans les sulfines, alors un processus complémentaire intervient.

Dans le chapitre 4, quatre simulations des signatures isotopiques du SO_2 déposé associées pour chaque voie d'oxydation (resp. OH, $\text{O}_2 + \text{TMI}$, H_2O_2 , NO_2) avaient

été présentées. Pour rappel, la base du modèle suit l'équation suivante :

$$^{34}\alpha_{\text{global produit-SO}_2} = \frac{^{34}R_{\text{produits}}}{^{34}R_{\text{SO}_2}} = \frac{X^{34}R_{\text{ox}} + (1-X)^{34}R_{\text{dep}}}{^{34}R_{\text{SO}_2}} = X^{34}\alpha_{\text{ox}} + (1-X)^{34}\alpha_{\text{dep}} \quad (\text{VI.6})$$

avec X : le pourcentage de SO_2 qui s'oxyde (40%), le $^{34}R_{\text{dep}}$ et $^{34}R_{\text{SO}_2}$ étant les rapports isotopiques du dépôt ainsi que du SO_2 , décrits précisément dans le Chapitre 4, déterminés pour rappel selon :

$$R_{\text{dep}} = \frac{R_{\text{produit cumulé}}}{X\alpha_{\text{ox-dep}} + (1-X)} \quad (\text{VI.7})$$

et

$$R_{\text{ox}} = \frac{R_{\text{produit cumulé}} - (1-X)R_{\text{dep}}}{X} \quad (\text{VI.8})$$

Le $^{34}\alpha$ associé au dépôt du SO_2 dans les calculs du chapitre 4 était de 0.9952, avec un $^{33}\beta$ de 0.506 et un $^{36}\beta$ de 1.949. Les $^{34}\alpha$ associés à l'oxydation du SO_2 *via* OH, O_2 +TMI, H_2O_2 , NO_2 dans les calculs sont, pour rappel, respectivement de 1.0105, 0.9904, 1.0148 et 1.005 0.9952, avec des $^{33}\beta$ de 0.503, 0.498, 0.511 et 0.513 et des $^{36}\beta$ de 1.97, 1.98, 1.82 ainsi que 1.92.

Dans notre modèle (Figure VI.8), les dépôts cumulés issus des quatres voies d'oxydation OH, H_2O_2 , NO_2 ainsi que O_2 +TMI sont tous caractérisés par des $\Delta^{33}\text{S}$ positifs, ce qui est en désaccord avec les mesures dans les sulfins. Ce modèle ne permet pas d'expliquer, avec les paramètres que nous avons introduits, les signatures négatives en $\Delta^{33}\text{S}$ des sulfins.

Dans l'hypothèse que les sulfins sont les objets complémentaires des aérosols, nous nous sommes intéressés par la suite à leurs variations relatives (Figure VI.8). L'oxydation du SO_2 *via* OH, H_2O_2 et NO_2 génère des signatures plus négatives en $\Delta^{33}\text{S}$ dans les sulfates que dans les dépôts. De plus, l'oxydation *via* O_2 +TMI aboutit à des signatures plus positives en $\delta^{34}\text{S}$ dans les dépôts que dans les sul-

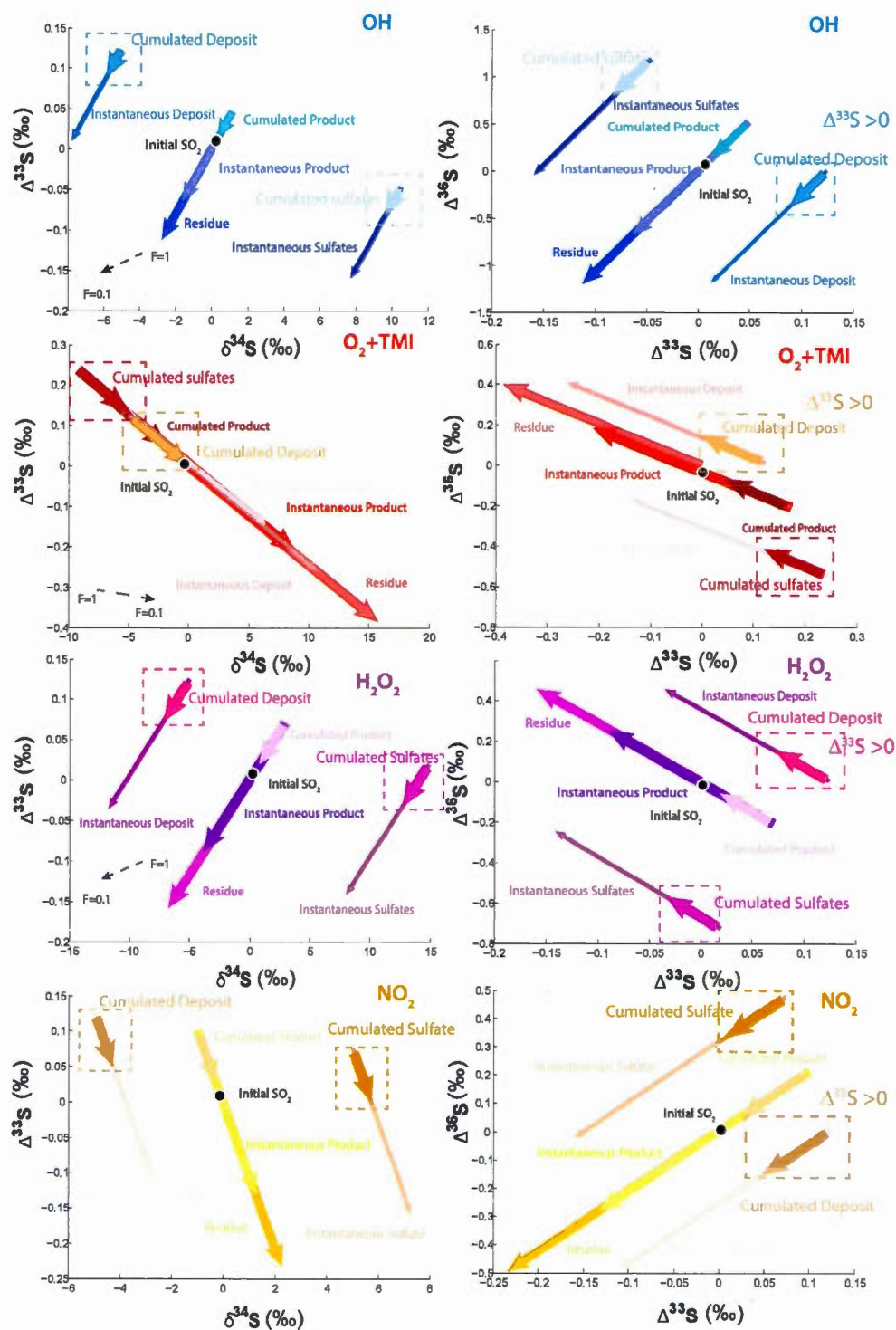


FIGURE VI.8 – Signatures isotopiques en $\delta^{34}\text{S}$ - $\Delta^{33}\text{S}$ et en $\Delta^{33}\text{S}$ - $\Delta^{36}\text{S}$ des sulfates et des dépôts instantanés ainsi que des sulfates et des dépôts cumulés modélisées. Quatre modèles ont été réalisés avec l'oxydation en lien avec $\text{O}_2 + \text{TMI}$ (rouge), H_2O_2 (violet) et OH (bleu), NO_2 (jaune) en faisant varier la fraction oxydée de 0.1 à 1.

fates cumulés. Or, les mesures montrent que les sulfines sont caractérisés par des anomalies en $\Delta^{33}\text{S}$ et des signatures $\delta^{34}\text{S}$ plus négatives que celles des sulfates des aérosols. Ainsi, les signatures isotopiques modélisées à partir de ces paramètres ne permettent pas d'expliquer les variations relatives des signatures isotopiques des sulfines par rapport aux sulfates contenus dans les aérosols.

Nous avons alors cherché à expliquer les données isotopiques des sulfines et des aérosols en relaxant quelques paramètres du modèle afin d'expliquer au mieux les mesures, tout en considérant que leurs gammes de variation du $\delta^{34}\text{S}$ sont faibles (les aérosols variant de 2 à 20 ‰ tandis que les sulfines varient de -5 à 15 ‰). Pour ce faire, nous avons testé un ensemble de valeurs de $^{34}\alpha_{\text{global}}$, de $^{33}\alpha_{\text{global}}$ et de $\alpha_{\text{ox-dep}}$ et avons trouvé celles permettant d'expliquer les données isotopiques incluant le $\delta^{34}\text{S}$, $\Delta^{33}\text{S}$, ainsi que la faible gamme de variabilité du $\delta^{34}\text{S}$. Afin de vérifier la validité de ces paramètres, nous avons déterminé la valeur du $^{33}\beta_{\text{dep}}$ impliquée selon :

$$^{33}\beta_{\text{dep}} = \frac{\ln(^{34}\alpha_{\text{global}} - X^{34}\alpha_{\text{ox}}^{^{33}\beta_{\text{ox}}}) - \ln(1 - X)}{^{34}\alpha_{\text{dep}}} \quad (\text{VI.9})$$

Nous avons ainsi calculé pour chacune des voies d'oxydation (OH, H_2O_2 , $\text{O}_2 + \text{TMI}$ [Harris et al., 2013a] et NO_2), le $^{33}\beta_{\text{dep}}$ associé. Cependant les valeurs du $^{33}\beta_{\text{dep}}$ nécessaires à l'explication des signatures multi-isotopiques du soufre, dans les quatre cas, sont négatives variant de -0.286 à -0.5 pour les voies d'oxydation respectivement *via* $\text{O}_2 + \text{TMI}$ et NO_2 . De telles valeurs existent dans le cas très particulier de cross-over, cependant ce processus est valable pour un nombre limité d'espèces (OCS , CS_2 , SCF_2 , SCCl_2 , SPF et SPCl pour H_2S et les espèces SOBr et SOCl pour SO_2 [Thomassot et al., 2009]) mais également une gamme de température plus élevée.

VI.4.2.0.2 Des effets magnétiques ?

L'analyse des $\Delta^{33}\text{S}$ et $\Delta^{36}\text{S}$ montre que les anomalies en $\Delta^{33}\text{S}$ varient de -0.3 à 0.1 ‰ tandis que les anomalies en $\Delta^{36}\text{S}$ montrent peu de variations (environ 0.1 ‰). Cette observation suppose l'implication d'un processus fractionnant favorablement le ^{33}S par rapport aux autres. Le processus le mieux connu est qualifié d'effet magnétique. Cet effet apparaît dans des réactions impliquant des radicaux libres dans le système [Buchachenko, 2001]. Des études récentes ont notamment mis en évidence des effets magnétiques lors de la réduction thermochimique des sulfates [Oduro et al., 2011b] *via* des radicaux HS^\bullet mais également lors d'une réduction ou oxydation du Fe dans des bactéries magnétotactiques [Amor et al., 2016].

Nous avons ainsi cherché à expliquer au mieux les données isotopiques des sulfines et des aérosols urbains en relaxant quelques paramètres du modèle en y incorporant arbitrairement un processus entraînant un effet magnétique. Ainsi, la façon la plus plausible d'expliquer les données isotopiques de sulfines et d'aérosols passe par deux modifications.

L'étude de Amrani [2014] a suggéré la présence d'effets magnétiques lors de la maturation de la matière organique, fractionnant ainsi uniquement le $\Delta^{33}\text{S}$. Nous pourrions donc spéculer sur l'existence d'un fractionnement isotopique aboutissant à un effet magnétique engendrant arbitrairement une anomalie négative en $\Delta^{33}\text{S}$ de 0.3 ‰ par rapport aux sédiments, bien que les études actuelles [Amor et al., 2016, Oduro et al., 2011b, Buchachenko, 2001] montrent que les effets magnétiques engendrent généralement des anomalies en $\Delta^{33}\text{S}$ et $\Delta^{57}\text{Fe}$ positives. Ainsi, le SO_2 qui sera émis dans l'atmosphère après combustion, serait caractérisé par la même anomalie. Cette seule modification ne permet cependant pas d'expliquer les variations observées dans les signatures isotopiques des sulfines ainsi que des aérosols. Un autre processus engendrant également des effets magnétiques doit

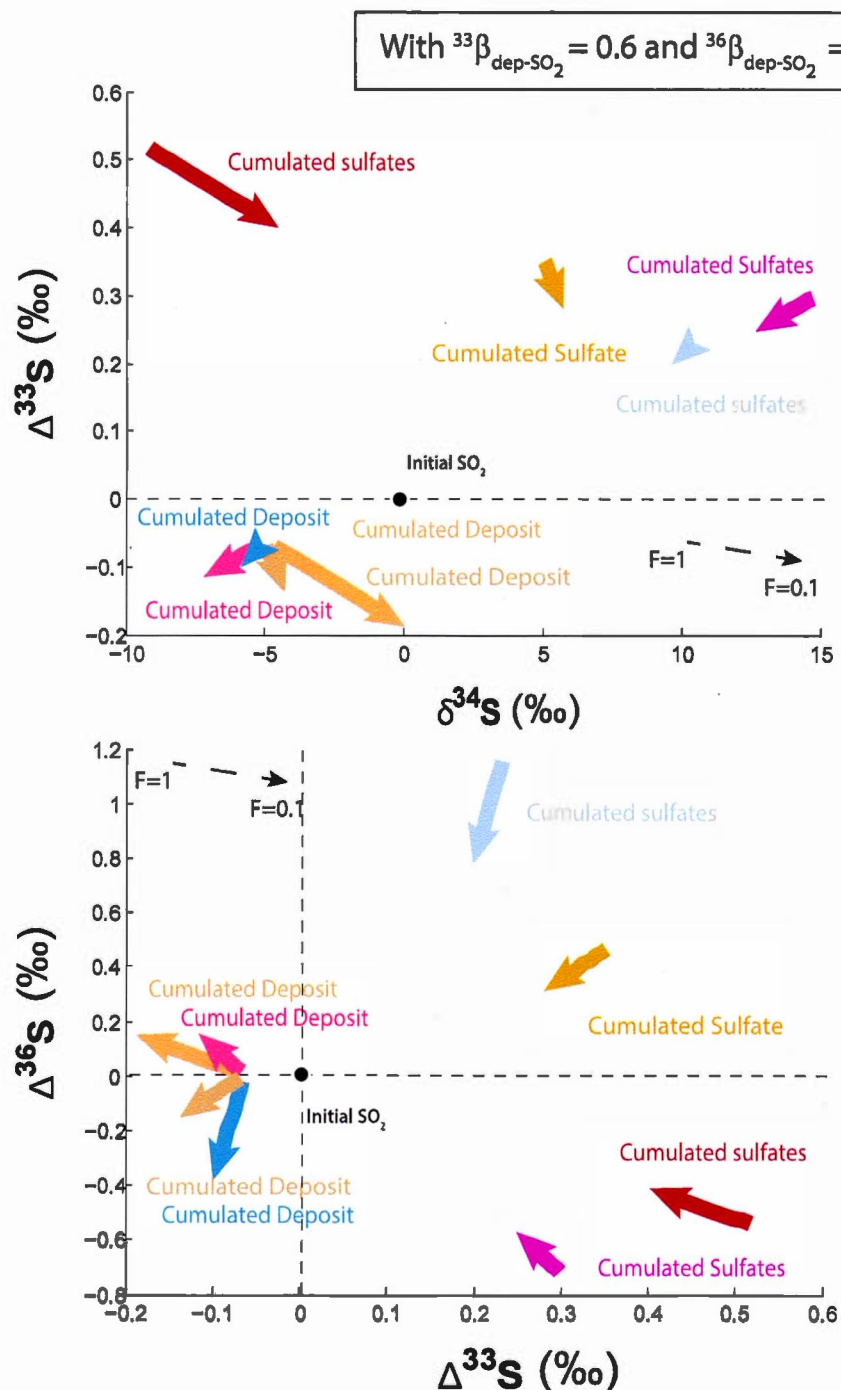


FIGURE VI.9 – Signatures isotopiques en $\delta^{34}\text{S}$ - $\Delta^{33}\text{S}$ et en $\Delta^{33}\text{S}$ - $\Delta^{36}\text{S}$ des sulfates et des dépôts cumulés modélisées en tenant compte des nouveaux paramètres de $^{33}\beta_{\text{dep-SO}_2}$ et $^{36}\beta_{\text{dep-SO}_2}$. Quatre modèles ont été réalisés avec l'oxydation en lien avec O_2+TMI (rouge), H_2O_2 (violet) et OH (bleu), NO_2 (jaune) en faisant varier la fraction oxydée de 0.1 à 1.

alors intervenir.

L'origine des $\Delta^{33}\text{S}$ négatifs doit provenir de fractionnements liés à la formation des sulfins. Les paramètres $^{33}\beta$ et $^{36}\beta$ associés à l'oxydation du SO_2 étant bien contraints dans des systèmes non photochimiques [Harris et al., 2013a], nous relaxons les paramètres liés au dépôt du SO_2 . En effet, si la valeur du $^{33}\beta$ associée au dépôt du SO_2 est arbitrairement fixée à 0.6, tout en faisant varier la valeur du $^{36}\beta$ entre 1.94 (Chapitre 4) et 1.889 (valeur du MDF) alors il est possible de différencier les deux processus conjugués. En effet, les aérosols et sulfins (cumulés) peuvent être discriminés sur la base du $\Delta^{33}\text{S}$, tout en faisant peu varier les valeurs de $\Delta^{36}\text{S}$ (de -1 à 1 ‰) pour un SO_2 caractérisé par des $\delta^{34}\text{S}$, $\Delta^{33}\text{S}$ et $\Delta^{36}\text{S}$ initial de 0 ‰ (Figure VI.9). Cependant, si les signatures de $\Delta^{33}\text{S}$ et $\Delta^{36}\text{S}$ modélisées sont cohérentes avec celles observées, les signatures en $\delta^{34}\text{S}$ montrent qu'il est possible d'expliquer les gammes mesurées de $\delta^{34}\text{S}$ dans les aérosols quand le $\delta^{34}\text{S}$ du SO_2 initial est de 0 ‰.

Selon l'hypothèse arbitraire d'un processus affectant le SO_2 déposé et entraînant un effet magnétique n'est donc pas rejetée puisqu'elle permet bien de différencier les deux composés (sulfins et aérosols). Nous proposons dans la suite un mécanisme atmosphérique pouvant entraîner la formation d'un radical soufré dans la troposphère permettant la formation de sulfins.

VI.4.3 Implication d'une nouvelle voie réactionnelle lors du dépôt

L'étude récente de Baergen et al. [2015] montre que dans les milieux urbains, chaque surface imparfaite (bâtiments, routes, fenêtres etc.), en contact avec une pellicule d'eau, est un système dynamique. Leur étude montre l'existence d'une réaction photochimique du HNO_3 et du NO_3 qui générerait des espèces réactives

telles que HONO [George et al., 2015] ou encore NO_2 [Wong et al., 2014]. L'apparition de ces espèces réactives serait d'ailleurs favorisée en présence de TiO_2 qui agirait comme un catalyseur [Rodriguez-Navarro and Sebastian, 1996].

Nous pouvons dès lors nous poser la question si en surface, les nitrates seraient sujets à une réaction photochimique générant des radicaux azotés. Ces derniers, du fait de leur haute réactivité et en présence de SO_2 , formeront alors par cascade de réactions des radicaux soufrés SO_x^- ($x = 3, 4, 5$) [Herrmann, 2003]. Ces radicaux soufrés pourraient ensuite être impliqués dans l'oxydation du SO_2 déposé en sulfate (Figure VI.10). Cette hypothèse est soutenue par l'étude de Hara and Okita [1986] qui a montré une réaction d'oxydation du SO_2 suite à une réaction photochimique du nitrate. Cette voie d'oxydation serait non négligeable puisqu'elle serait aussi efficace, pour une gamme de température de 0 à 25°C et à pH 4.4, que l'oxydation du SO_2 via O_3 ainsi que H_2O_2 .

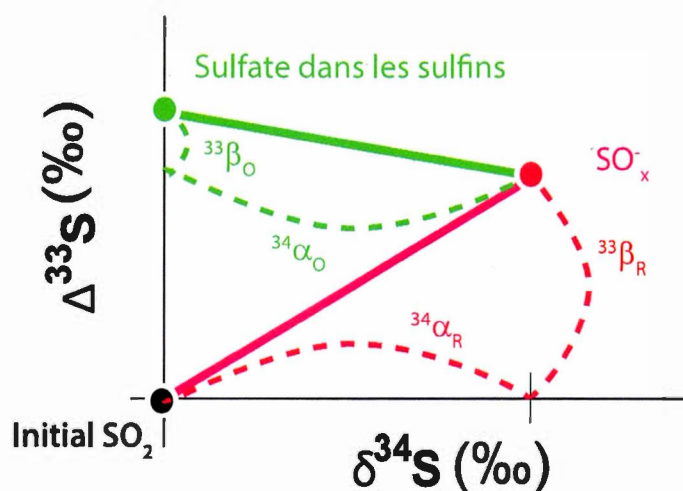


FIGURE VI.10 – Schéma conceptuel impliquant deux étapes lors de la formation de sulfins avec une étape (1) de formation de radicaux en rouge et (2) d'oxydation du radical SO_x^- en sulfate en vert. Les paramètres du fractionnement isotopique sont reportés dans le Tableau VI.2

L'observation d'une gamme restreinte en $\delta^{34}\text{S}$ des sulfines (-5 à 15 ‰) permettrait de contraindre les paramètres des deux réactions supposées (formation des radicaux et oxydation notées respectivement R et O). En effet, le fractionnement isotopique global $^{34}\alpha_{\text{global}}$ peut s'écrire de la manière suivante :

$$^{34}\alpha_{\text{global}} = ^{34}\alpha_{\text{R}} * ^{34}\alpha_{\text{O}} \quad (\text{VI.10})$$

ou :

$$\ln ^{34}\alpha_{\text{global}} = \ln ^{34}\alpha_{\text{R}} + \ln ^{34}\alpha_{\text{O}} \quad (\text{VI.11})$$

Ainsi la réaction R serait caractérisée par un $^{34}\alpha_{\text{R}}$ complémentaire à celui $^{34}\alpha_{\text{O}}$. De plus, l'équation VI.10 peut également être déclinée selon :

$$\ln ^{33}\alpha_{\text{global}} = \ln ^{33}\alpha_{\text{R}} + \ln ^{33}\alpha_{\text{O}} \quad (\text{VI.12})$$

Or, le $^{34}\alpha$ est relié au $^{33}\alpha$ selon :

$$\beta_{\text{global}} = \frac{\ln ^{33}\alpha_{\text{global}}}{\ln ^{34}\alpha_{\text{global}}} \quad (\text{VI.13})$$

Du fait que la gamme de valeurs en $\delta^{34}\text{S}$ mesurée dans les sulfines est restreinte, il est nécessaire que les coefficients de fractionnements du $\delta^{34}\text{S}$ liés à la formation de sulfines soient faibles afin d'expliquer la gamme restreinte de $\delta^{34}\text{S}$ mesurée. Ainsi la réaction de formation de sulfines est supposée être caractérisée par un $^{34}\alpha_{\text{global}} \approx 1$ en accord avec la valeur du $^{34}\alpha_{\text{dépôt}} = 0.995$ que nous avons calculée dans le chapitre 4. La modélisation précédente a montré que les signatures isotopiques des sulfines pouvaient être expliquées pour un $^{33}\beta_{\text{global}} = 0.6$.

Les voies d'oxydations permettant de former des sulfates à partir des radicaux SO_x^- sont supposées ici identiques à celles impliquées dans l'oxydation du SO_2 .

TABLE VI.2 – Estimation des différents paramètres α et β associée à la réaction de formation de sulfins.

Voie d'oxydation	$^{34}\alpha_O$	$^{33}\beta_O$	$^{33}\alpha_O$	$^{34}\alpha_R$	$^{33}\beta_R$
OH	1.01052	0.503	1.00527	0.98483	0.533
H ₂ O ₂	1.01489	0.511	1.00758	0.98059	0.532
O ₂ +TMI	0.99045	0.498	0.99523	1.00478	0.395
NO ₂	1.0050	0.514	1.00256	0.99024	0.556

Les valeurs de $^{34}\alpha_O$ et de $^{33}\alpha_O$ sont donc celles présentées par [Harris et al., 2013a] et dans le chapitre 5 pour une oxydation *via* NO₂.

A partir de ces données et en utilisant la réaction VI.13, il est possible de déduire le $^{33}\alpha_{\text{global}}$:

$$^{33}\alpha_{\text{global}} = 0.9952^{0.6} = 0.9971 \quad (\text{VI.14})$$

Nous pouvons également déduire les $^{34}\alpha_R$ associés à chaque valeur de $^{34}\alpha_O$ (selon la voie d'oxydation du SO_x⁻) à partir de la relation VI.11. Les valeurs calculées sont présentées dans le Tableau VI.2.

Or, la relation VI.12 peut également s'écrire, sur la base de la relation VI.10 :

$$^{33}\alpha_{\text{global}} = ^{34}\alpha_{\text{global}}^{\beta_{\text{global}}} = ^{34}\alpha_O^{\beta_O} * ^{34}\alpha_R^{\beta_R} \quad (\text{VI.15})$$

Il est alors possible de déterminer les valeurs de $^{33}\beta_R$ associées à chaque voie d'oxydation selon :

$$^{33}\beta_R = \frac{\ln(^{33}\alpha_{\text{global}}/^{33}\alpha_O)}{\ln(^{34}\alpha_R)} \quad (\text{VI.16})$$

Les valeurs calculées de $^{33}\beta_R$ sont également reportées dans le Tableau VI.2. Nous pouvons alors supposer que la première étape de la formation des radicaux soufrés est caractérisée, selon la voie d'oxydation des SO_x⁻ en sulfate par un $^{34}\alpha_R$ complémentaire à $^{34}\alpha_O$, et des valeurs de $^{33}\beta$ très différentes de celles de la MDF

pouvant aller jusqu'à 0.556 (Tableau VI.2). La valeur du $^{33}\beta_R$ issu de l'oxydation *via* O_2 +TMI semble toutefois très inférieure à celle présente dans la littérature (variant de 0.498 à 0.537 [Harris et al., 2013a]) tandis que la valeur du $^{33}\beta_R$ issu de l'oxydation *via* NO_2 semble être très supérieure. Nous pouvons ainsi suggérer que l'oxydation des SO_x^- fait intervenir également la contribution de différentes voies d'oxydations.

Ces deux étapes (R et O) se dérouleraient en parallèle aux réactions proposées par Rodriguez-Navarro and Sebastian [1996] où l'oxydation du SO_2 *via* O_2 génère du SO_3 qui sera par hydratation oxydé en H_2SO_4 (Eq. VI.1, VI.2 et VI.3). L'oxydation du SO_2 par réaction photochimique des nitrates serait alors restreinte à la surface imparfaite des bâtiments.

Actuellement négligée par les modèles atmosphériques, cette voie d'oxydation par réaction photochimique des nitrates, bien que proposée par Hara and Okita [1986], devrait faire l'objet de recherches plus abouties afin de mieux caractériser les différentes réactions impliquées et des signatures isotopiques qu'elles pourraient engendrer.

CONCLUSION PARTIELLE

Les sulfins se présentent comme étant des objets d'intérêts en raison de leurs modes de formation. Les études précédentes issues de la littérature ont démontré qu'ils résultaient d'un dépôt sec. Les analyses isotopiques ont montré que les sulfins étaient caractérisés par une gamme de $\delta^{34}S$ variant de 0 à 14 ‰, avec des anomalies en $\Delta^{33}S$ négatives variant de 0 à -0.3 ‰ en comparaison aux aérosols qui présentent des anomalies positives (0 à 0.5 ‰). Les sulfins sont également caractérisés par des anomalies en $\Delta^{36}S$ négatives variant de 0 à -1 ‰ alors que celles présentes dans les aérosols secondaires varient de -2 à 0 ‰.

Les signatures des sulfines présentent ainsi des similitudes avec celles obtenues dans les aérosols, avec notamment une gamme de $\delta^{34}\text{S}$, et des anomalies en $\Delta^{33}\text{S}$ qui semblent être conjuguées à celles présentes dans les aérosols. Nous avons ainsi discuté l'existence d'un lien entre ces deux composés (aérosols et sulfines). Du fait que les sulfines sont issus du dépôt du SO_2 , nous avons testé si les signatures isotopiques du SO_2 déposé pouvaient expliquer les signatures des sulfines.

En raison d'une forte variabilité en $\Delta^{33}\text{S}$ et d'une faible variabilité en $\Delta^{36}\text{S}$, notre étude suggère l'implication d'un processus générant des radicaux libres qui seraient à l'origine d'un fractionnement indépendant de la masse *via* un effet magnétique. Ainsi nous proposons l'existence d'une réaction photochimique impliquant NO_3 en surface pouvant générer des radicaux azotés oxydant par la suite le SO_2 . Cette réaction, se déroulant en parallèle à la réaction proposée par [Rodriguez-Navarro and Sebastian \[1996\]](#) devrait ainsi être mieux caractérisée chimiquement et isotopiquement.

CONCLUSIONS GÉNÉRALES ET PERSPECTIVES

Conclusions générales

Au cours de cette thèse, nous avons utilisé les isotopes du soufre et plus particulièrement de ses quatre isotopes, comme traceurs de sources et de processus physico-chimiques atmosphériques dans les sulfates, composant ubiquiste des aérosols (naturels/urbains, primaires et secondaires). Si le $\delta^{34}\text{S}$ est plus dépendant des sources, les anomalies en $\Delta^{33}\text{S}$ et $\Delta^{36}\text{S}$, bien que encore peu utilisées, s'avèrent être plus vraisemblablement des traceurs d'oxydation. L'utilisation conjointe de ces trois dimensions permet ainsi de contraindre les différentes contributions des voies de formation des sulfates, formés par oxydation *via* OH, H_2O_2 , O_2 +TMI dans l'atmosphère [Harris et al., 2013a]. Il s'agit à terme de réunir les différents fractionnements isotopiques associés à leurs formations pour les incorporer dans les modèles de chimie-transport et d'extraire leurs contributions en fonction des environnements (urbains, ruraux, marins). Ainsi, dans cette optique, nous avons mené des travaux dans différents composés atmosphériques en milieu urbain avec au préalable un travail analytique.

VI.4.3.0.1 Aérosols primaires liés à la combustion

L'étude de particules primaires émises par différents secteurs (incinérateurs, chaufferies collectives etc.) et prélevées dans les parois du conduit a permis, avec les données de Lee et al. [2002], de mettre en évidence un fractionnement $\Delta^{33}\text{S}$ et $\Delta^{36}\text{S}$ selon une pente positive approximative de 9. Cette pente est différente de celle reportée par les sulfures analysés dans les roches au Protérozoïque, qui s'alignent donc selon une pente négative de -7. Un modèle isotopique permettant

d'obtenir une pente positive a été retenu dans ce travail de thèse. Dans ce modèle, du charbon après combustion forme des cendres ainsi que du SO_2 . En s'éloignant de la source de combustion, le SO_2 s'oxyderait en sulfate suivant une distillation de Rayleigh selon des $^{33}\beta$ et $^{36}\beta$ respectivement de 0.511 et 1.827. Ces valeurs de $^{33}\beta$ et $^{36}\beta$ sont cohérentes avec celles présentes dans la littérature puisque le $^{33}\beta$ associé à l'oxydation du SO_2 selon la voie d'oxydation (OH , H_2O_2 , $\text{O}_2 + \text{TMI}$) varie de 0.498 à 0.537, tandis que celui du $^{36}\beta$ varie de 1.82 à 1.98 [Harris et al., 2013a].

Les sulfates analysés dans les particules prélevées sur les parois du conduit sont issus d'une oxydation dans des conditions particulières. De fait, l'analyse multi-isotopique du soufre permettrait le traçage des sulfates formés *via* le processus de combustion anthropique. Le travail effectué sur ce chapitre a considéré la seule autre étude multi-isotopique du soufre afin de dégager cette tendance. Il serait ainsi nécessaire d'effectuer des analyses supplémentaires d'aérosols primaires afin de s'assurer de la présence de la pente de 8.9 dans un diagramme $\Delta^{33}\text{S}$ - $\Delta^{36}\text{S}$.

VI.4.3.0.2 Etudes des aérosols urbains

Les signatures isotopiques du soufre dans les aérosols prélevés en atmosphère à Montréal en 2013 dans différentes stations ont été analysées. Ces dernières montrent des signatures homogènes dans les différentes stations qui s'inscrivent dans la gamme des aérosols urbains reportée dans la littérature, soit une gamme de $\delta^{34}\text{S}$ restreinte variant de 0 à 20 ‰ et des anomalies positives en $\Delta^{33}\text{S}$ allant de 0 à 0.5 ‰.

La gamme de $\delta^{34}\text{S}$ montre une variation saisonnière tout comme les valeurs de $\Delta^{33}\text{S}$. L'étude de Harris et al. [2013a] a par ailleurs montré que ces variations saisonnières pouvaient être reliées à différentes voies d'oxydation ($\text{O}_2 + \text{TMI}$, H_2O_2

ainsi que OH). Cependant leur modèle, qui ne tenait pas compte du fractionnement isotopique potentiel lié au dépôt, ne permet pas d'expliquer toutes les variations observées dans nos échantillons. Un modèle a ainsi été développé où dépôt et oxydation du SO_2 sont les deux voies d'évolutions possibles du SO_2 . L'évolution est ainsi apparentée à une distillation de Rayleigh formant deux réservoirs, le SO_2 déposé ainsi que les sulfates secondaires issus de l'oxydation du SO_2 . Or, les anomalies en $\Delta^{33}\text{S}$ les plus élevées restent inexpliquées dans les aérosols par ces différents mécanismes suggérant l'implication de processus complémentaires.

Notre étude souligne que la faible variabilité des signatures isotopiques tant en $\delta^{34}\text{S}$ qu'en $\Delta^{33}\text{S}$ est d'autant plus surprenante qu'elle concerne des aérosols prélevés en Chine, Etats-Unis et au Canada. Du fait que les processus d'oxydation du SO_2 actuellement proposés ne permettent pas d'expliquer l'ensemble des variations isotopiques en $\delta^{34}\text{S}$ et $\Delta^{33}\text{S}$, un processus supplémentaire est suggéré. Ce dernier génèrerait un réservoir caractérisé par des anomalies positives en $\Delta^{33}\text{S}$, soit celui des aérosols, mais également un réservoir complémentaire caractérisé par des anomalies négatives en $\Delta^{33}\text{S}$, non identifié actuellement. L'implication d'un processus supplémentaire est appuyé par les signatures isotopiques des aérosols primaires, tels que les sels marins ou produits de combustions, qui sont caractérisés par une anomalie positive moyenne en $\Delta^{33}\text{S}$ de 0.05 ‰.

VI.4.3.0.3 L'oxydation du SO_2 *via* NO_2

Nous avons par conséquent étudié l'effet de l'oxydation du SO_2 *via* NO_2 , qui est une voie d'oxydation du SO_2 longtemps considérée comme négligeable. Cependant la cinétique de formation des sulfates *via* l'oxydation par NO_2 en milieu pollué, caractérisée par des concentrations en NO_2 supérieures à 10 ppb, prédit que cette voie d'oxydation est aussi efficace que celle *via* O_2 +TMI. Nous avons donc déterminé les coefficients de fractionnements des multi-isotopes du soufre

associés à cette voie d'oxydation sur une gamme de température variant de 3 à 52°C. Les valeurs de $^{33}\beta$ et $^{36}\beta$ liées à l'oxydation du SO_2 *via* NO_2 (resp. 0.514 et 1.921) sont proches de celles définies par la dépendance à la masse (resp. 0.515 et 1.889), nous concluons que cette voie d'oxydation n'est pas le processus générant les fortes anomalies en $\Delta^{33}\text{S}$ jusqu'à 0.5 ‰.

L'analyse des multi-compositions isotopiques du soufre a permis de montrer que l'oxydation du SO_2 *via* NO_2 fractionnait de la même façon que l'action combinée de OH et O_2 +TMI. Ainsi la signature isotopique engendrée par l'oxydation du SO_2 *via* NO_2 serait masquée par les oxydations *via* OH et O_2 +TMI, surestimant ainsi leurs contributions dans les milieux urbains. Les futurs modèles atmosphériques devraient dès lors considérer cette voie d'oxydation tant de par les paramètres isotopiques que chimiques afin de modéliser au mieux la concentration des sulfates secondaires dans les milieux urbains. Cependant, si la contribution de la voie d'oxydation *via* NO_2 n'est pas négligeable comparée à celles *via* OH, H_2O_2 , O_2 +TMI comme l'attestent les études chimiques, un processus supplémentaire également non négligeable, générant de fortes anomalies (>0.3 ‰) en $\Delta^{33}\text{S}$ reste à être identifié. Ainsi, bien que de nombreuses études récentes s'intéressent actuellement à l'oxydation du SO_2 *via* NO_2 [Sarwar et al., 2013, He et al., 2014, Xie et al., 2015, Wang et al., 2016, Cheng et al., 2016], cette étude suggère à la communauté de se concentrer sur d'autres processus atmosphériques.

VI.4.3.0.4 Les sulfins comme traceurs atmosphériques

L'étude des sulfins, composés issus du dépôt atmosphérique, est la première à montrer une variabilité du $\delta^{34}\text{S}$, $\Delta^{33}\text{S}$ et $\Delta^{36}\text{S}$ d'amplitudes similaires à celles présentes dans les aérosols mais avec des valeurs en $\Delta^{33}\text{S}$ et $\Delta^{36}\text{S}$ toutes deux négatives. Ces valeurs de $\Delta^{33}\text{S}$ et $\Delta^{36}\text{S}$ suggèrent que les sulfins sont le pôle complémentaire des aérosols qui eux sont caractérisés par des valeurs de $\Delta^{33}\text{S}$ et

$\Delta^{36}\text{S}$ positives.

L'observation des anomalies $\Delta^{33}\text{S}$ - $\Delta^{36}\text{S}$ dans les sulfines suggère également l'implication d'un processus induisant un effet magnétique. Cet effet, introduit par l'implication d'un radical libre soufré, est connu pour n'affecter que les isotopes impairs, soit le ^{33}S . L'implication d'un radical libre soufré, type SO_x^- dans cet environnement (sur une surface après le dépôt) pourrait provenir d'une cascade radicalaire d'un radical azoté issu d'une réaction photochimique du NO_3 [Herrmann, 2003].

Jusqu'à présent, les études se sont focalisées sur les aérosols afin de mieux comprendre les processus atmosphériques en prêtant deux origines aux anomalies positives en $\Delta^{33}\text{S}$. La première est due à différentes voies d'oxydation dans la troposphère, notamment *via* OH, H_2O_2 , O_2 +TMI [Harris et al., 2013a], ou encore NO_2 (Chapitre 5). Certaines voies d'oxydation telles que celles impliquant les radicaux de Criegee restent à être caractérisées isotopiquement, puisque des études ont montré leur importance dans les modélisations des concentrations des sulfates dans les milieux urbains [Sarwar et al., 2013, 2014]. Cependant, le processus permettant d'expliquer les anomalies positives en $\Delta^{33}\text{S}$ à hauteur de 0.5 ‰ n'est pas encore identifié. La deuxième origine serait un apport des aérosols stratosphériques, les sulfates seraient ainsi issus de réactions photochimiques du SO_2 à des longueurs d'ondes spécifiques dans la stratosphère. L'hypothèse d'une réaction photochimique du SO_2 est d'ailleurs la mieux acceptée afin d'expliquer les fortes anomalies en $\Delta^{33}\text{S}$ (> 1 ‰) retrouvées à l'Archéen. Néanmoins, les apports stratosphériques sont rares, et la concentration des sulfates stratosphériques est inférieure à celle des sulfates troposphériques. Les anomalies portées par les sulfates stratosphériques seraient ainsi diluées dans la troposphère.

Une possibilité pourrait impliquer une voie réactionnelle photochimique du NO_3

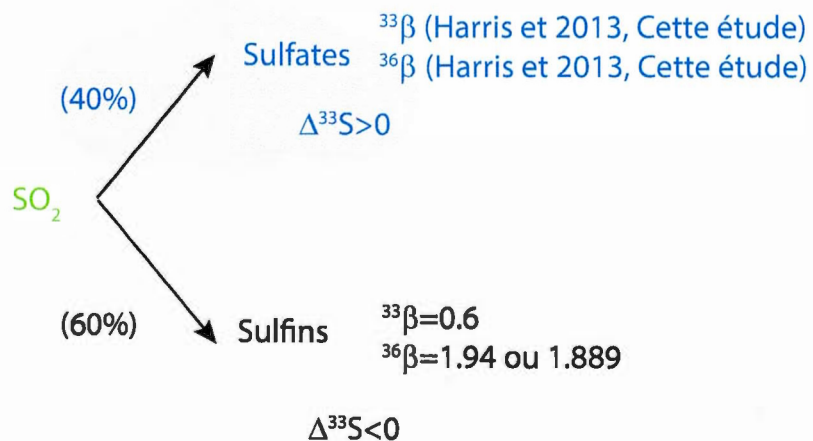
qui affecterait indirectement les 60% de SO₂ déposé générant des radicaux libres à même de créer des effets magnétiques. Cette hypothèse peut être discutée.

En effet, notre étude suppose l'existence de deux réservoirs complémentaires, les aérosols et les sulfin, pouvant être formés par 40 % d'oxydation du SO₂ initial et les 60 % restant formant des sulfin. La formation de sulfin serait issue d'une réaction photochimique impliquant des radicaux (Figure VI.11).

Cette hypothèse bien que pouvant être expliquée mathématiquement a cependant une limite. En effet, dans l'atmosphère, les sulfin sont formés à partir du dépôt du SO₂. De plus, si la réaction photochimique des nitrates a lieu à la surface des bâtiments et permet la formation de radicaux azotés qui, par cascade radicalaire, permet la formation de radicaux soufrés, cette réaction photochimique ne peut pas affecter tout le SO₂ déposé, dans le sens où il n'y a pas de fractionnement si la réaction est totale. De fait, un autre résidu de SO₂ reste à être caractérisé (Figure VI.11). Notre travail souligne l'importance de prendre en compte le mécanisme du dépôt dans l'évaluation isotopique du budget du soufre afin d'expliquer les résultats isotopiques obtenus dans les aérosols ainsi que les sulfin, bien que le fractionnement lié au dépôt ne soit pas bien défini.

Cette étude suggère également que les anomalies enregistrées en $\Delta^{33}\text{S}$ à l'Archéen pourraient également avoir subi l'influence d'une réaction photochimique d'une espèce azotée qui, par cascade radicalaire, engendrerait des radicaux soufrés. Ce processus pourrait alors s'ajouter à la théorie d'une photolyse du SO₂ formant les deux réservoirs ; sulfate caractérisé par des anomalies négatives en $\Delta^{33}\text{S}$ ainsi que le soufre élémentaire caractérisé par des anomalies positives en $\Delta^{33}\text{S}$. Bien que les voies d'oxydation n'existaient pas à l'Archéen ($p\text{O}_2 < 10^{-5}$ PAL), les anomalies négatives en $\Delta^{33}\text{S}$ portées par les sulfates sont rares et pourraient tout comme les aérosols modernes s'être déposés et être éliminés lors du recyclage de la croûte.

Proposé dans cette étude, accepté mathématiquement :



Dans la réalité, probablement,

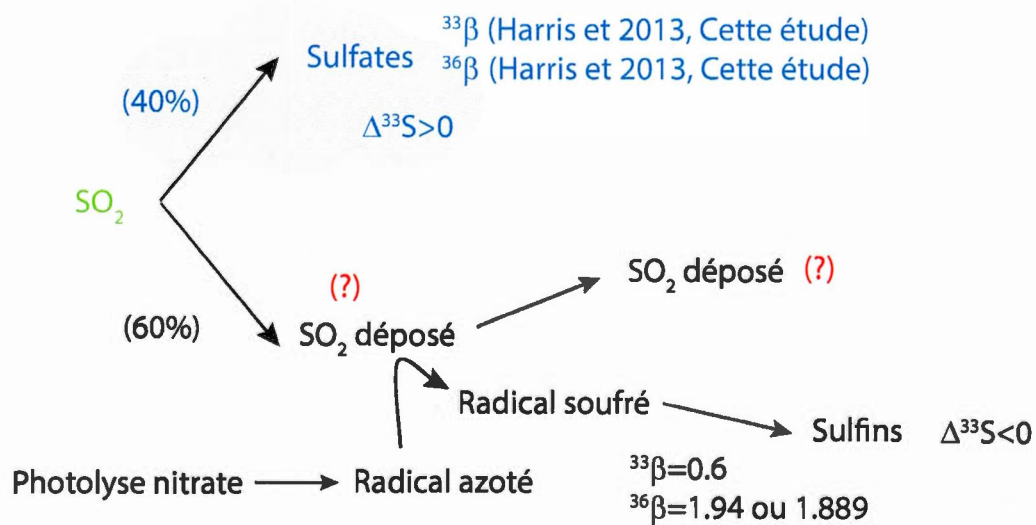


FIGURE VI.11 – Confrontation du modèle d'explication des sulfins à celui qui pourrait avoir lieu dans l'atmosphère.

Perspectives

Du fait des différents sujets abordés dans ce travail de thèse, nous reprendrons tout d'abord les perspectives liées à chaque chapitre puis présenterons des perspectives sur d'autres axes de recherches qui ont été entamés et qui nécessiteraient davantage de travaux.

VI.4.3.0.5 Aérosols primaires et combustions

Une tentative de caractérisation du processus de combustion a été réalisée au cours de cette thèse. Cependant, l'étude de [Derda et al. \[2007\]](#) a supposé l'existence d'un fractionnement lors de la combustion, assimilé à un mélange entre fractionnement cinétique et équilibre. Des études *ab-initio* devraient ainsi être effectuées entre les différentes phases (SO₂, soufre organique, sulfate) afin de déterminer les fractionnements à l'équilibre. L'obtention de ces paramètres permettraient de mieux caractériser et de vérifier les valeurs de $^{33}\beta$ et de $^{36}\beta$ que nous avons respectivement prédites à 0.514 et 1.867.

VI.4.3.0.6 Différentes voies d'oxydation à tester

La variabilité isotopique des aérosols tend à montrer l'implication de multiples voies d'oxydation et/ou réactions (photochimiques ou non) différentes de celles caractérisées à ce jour [[Harris et al., 2013a,b](#)]

[1] Une première voie d'oxydation qui nécessiterait d'être testée serait l'oxydation du SO₂ *via* les radicaux de Criegee. Ces derniers étant formés par réaction entre une molécule organique et une molécule d'ozone, sont des espèces très réactives. Bien qu'une estimation récente [[Pierce et al., 2013](#)] montre que cette voie d'oxydation ne participe qu'à 4% du budget du soufre, cette voie de réaction pourrait

néanmoins engendrer des anomalies isotopiques importantes.

[2] Une deuxième voie d'oxydation qui nécessiterait également d'être testée est l'oxydation *via* une réaction photochimique du NO_3 , mise en évidence pour la première fois par l'étude de Hara and Okita [1986]. Il serait donc intéressant de mettre au point une expérience afin de mieux caractériser les espèces présentes et de tester l'effet isotopique engendré.

VI.4.3.0.7 Fractionnement isotopique du soufre entre les différentes espèces

Au cours de cette thèse, nous nous sommes focalisés sur l'oxydation du SO_2 qui est l'espèce gazeuse soufrée la plus concentrée dans l'atmosphère. Cependant, il serait également intéressant de porter notre attention sur les signatures isotopiques portées par les autres espèces soufrées telles que les OCS ou encore le CS_2 , qui par oxydation forme de l'OCS. Ces deux espèces sont caractérisées par des flux inférieurs mais des temps de résidence dans l'atmosphère supérieurs à celui du SO_2 . Elles pourraient ainsi par des réactions secondaires affecter le signal isotopique mesuré dans les aérosols. Une tentative de prélèvement de ces différentes espèces a été effectuée au cours de cette thèse sur le toit d'un immeuble à Montréal, à différentes températures à la sortie d'un préleveur HiVOL 3000 mais techniquement cet échantillonnage a échoué.

ANNEXE

Chapitre 2

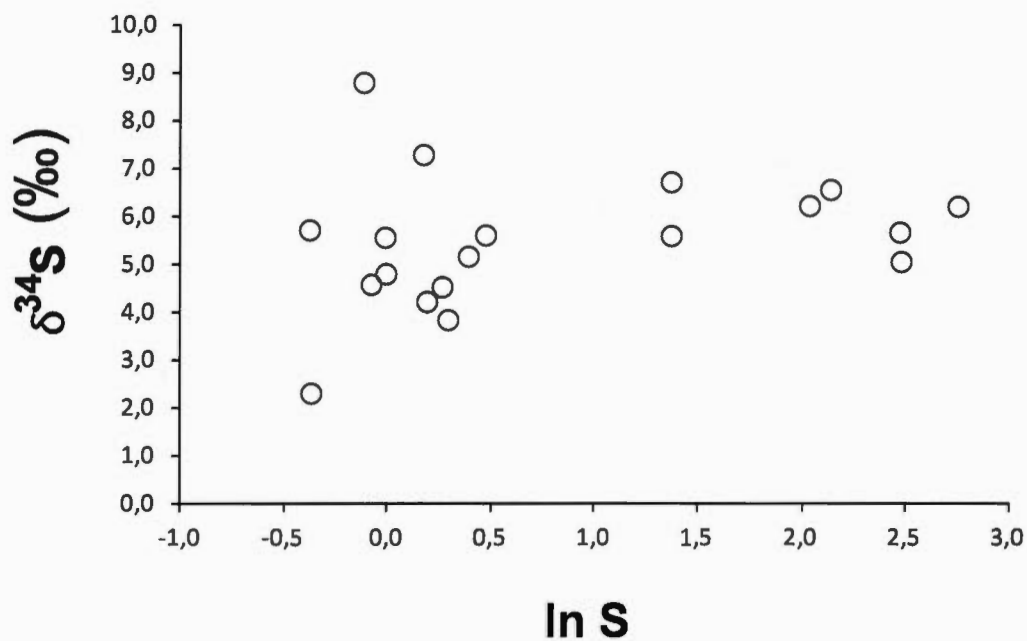
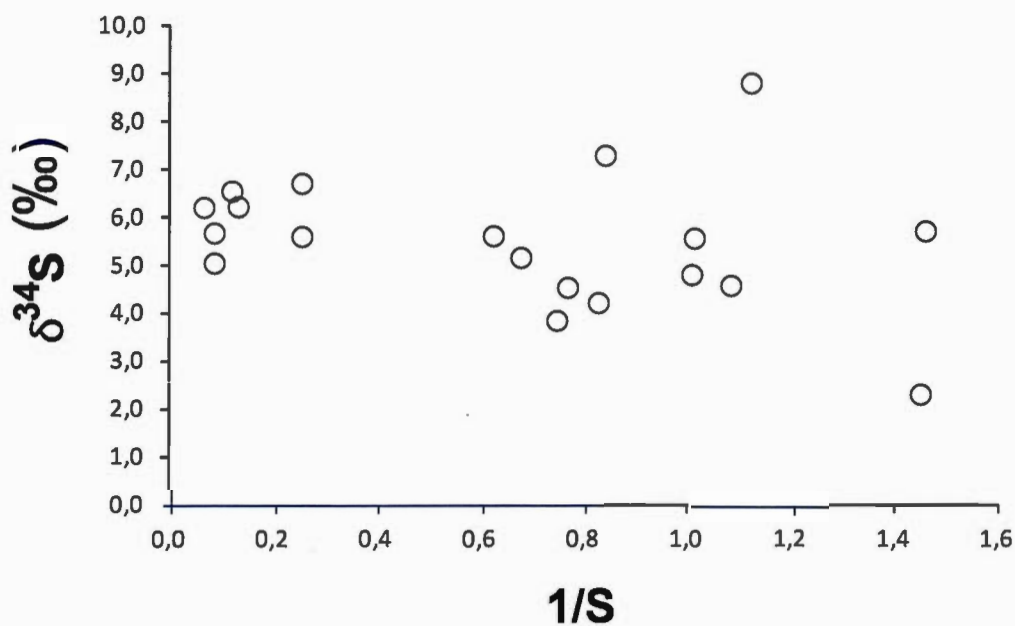
A**B**

TABLE VI.3 – Relation entre (A) le $\delta^{34}\text{S}$ et $\ln S$ des échantillons de standards internes. Dans ce diagramme, le processus de distillation de Rayleigh est représenté à une droite. Or aucun échantillon ne s'aligne selon une droite, suggérant une absence de distillation. (B) le $\delta^{34}\text{S}$ et $1/S$ des échantillons. Dans ce diagramme, le mélange est représenté par une droite. De même, aucun échantillon ne s'aligne selon une droite, suggérant une absence de mélange entre différents composés.

Protocole de lavage :

- Laver l'ensemble du matériel avec du produit vaisselle à l'aide d'un goupillon et le rincer à l'eau chaude du robinet.
- Introduire l'ensemble du matériel dans un bac de DECON (10%) durant 24h.
- Rincer un à un le matériel à l'eau osmosée trois fois de suite puis les introduire dans un bac d'HCl 2% pendant 2H.
- Rincer de nouveau 3 fois à l'eau osmosée avant d'emmener le tout en salle blanche.
- En salle blanche, sous hotte à flux laminaire, rincer 3 fois l'ensemble du matériel à l'eau ultra pure (de résistivité $18.2 \mu\text{S}/\text{cm}$) et remplir le tout avec de l'eau ultra pure de manière à laisser en lavage pendant 1 semaine.
- Rincer enfin 3 fois à l'eau ultra pure et mettre à sécher sous la hotte à flux laminaire de séchage avant de pouvoir utiliser le matériel, une fois celui-ci complètement sec.
- Laver les filtres en polycarbonate ($0.2 \mu\text{m}$) en les rinçant trois fois de suite.

Chapitre 4

Blancs de filtres		MÉTALLS				Manufacturier
Concentrations en µg						
Paramètre	Filtre TE- G653 non lavé	Filtre TE- G653 lavé	Filtre EPM 2000 non lavé	Filtre EPM 2000 lavé	Spécifications Filtre TE-G653	
No Labo	13-075780	13-064505	13-074202	13-076473	ppm	
Béryllium	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1	0,2	
Aluminium	1520	2270	86,3	140	12 500	
Antimoine	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5		
Argent	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1		
Arsenic	0,38	0,54	< 0,2	< 0,2		
Baryum	3780	5450	< 5	< 5	29 000	
Cadmium	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1	6 900	
Calcium	1180	1530	516	603	6 900	
Chrome	0,77	1,29	< 0,3	< 0,3	9,3	
Cobalt	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1	4,1	
Cuivre	< 0,5	< 0,5	0,96	0,96	1,5	
Etain	< 1	< 1	< 1	< 1		
Fer	22	31,1	< 10	< 10	182	
Magnésium	130	179	182	239	550	
Manganèse	0,66	0,99	0,23	0,31	5,9	
Molybdène	< 1	< 1	< 1	< 1	0,5	
Nickel	< 0,2	< 0,2	< 0,2	0,28	4,7	
Plomb	0,24	0,37	< 0,2	< 0,2	9,8	
Potassium	2440	3230	118	116	14 000	
Sélénium	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5		
Sodium	5960	8060	4150	3070	41 000	
Thallium	< 0,2	< 0,2	< 0,2	< 0,2		
Uranium	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1		
Vanadium	< 0,2	< 0,2	< 0,2	< 0,2		
Zinc	2810	4010	< 3	4,34	19 000	

Conclusion:

En ce qui concerne l'analyse des métaux, les filtres TE-G653 présente à l'origine une forte contamination pour plusieurs éléments, tel démontré dans le tableau. L'analyse des filtres après lavage avec de l'eau déminéralisée bouillie dans un chaudron de métal démontre une augmentation de la présence de ces éléments dans les filtres après séchage. Ces filtres ne peuvent donc pas être utilisés pour la mesure des métaux, souvent à l'état de traces, dans les particules échantillonnées. Les filtres EPM 2000 présentent aussi quelques contaminations pour certains éléments de base mais en moindre quantité que les filtres TE-G653.

Cependant, le lavage de ces filtres, en utilisant la même technique, augmente les concentrations des contaminants sauf pour le sodium. Il n'est donc pas recommandé de laver ces filtres préalablement à leur utilisation. Étant donné le coût unitaire de ces filtres, leur utilisation sera réservée à l'analyse des métaux uniquement, notamment dans le cadre de la surveillance de la qualité de l'air du projet de reconstruction de l'échangeur Turcot.

Blancs de filtres		ANIONS			
		Concentrations en mg/L			
Paramètre	Filtre TE- G653 non lavé	Filtre TE- G653 lavé	Filtre EPM 2000 non lavé	Filtre EPM 2000 lavé	
No Labo	13-075780	13-064505	13-074202	13-076473	
Chlorure	1,14	< 0,2	0,91	< 0,2	
Bromure	< 0,2	< 0,2	< 0,2	< 0,2	
Nitrate	< 0,2	< 0,2	< 0,2	< 0,2	
Phosphate	< 0,2	< 0,2	< 0,2	< 0,2	
Sulfate	< 0,2	< 0,2	< 0,2	< 0,2	

Conclusion:

En ce qui concerne l'analyse des anions, le lavage des filtres TE-G653 et EPM 2000, tel que décrit précédemment, réduit les concentrations d'anions sous la limite de détection de la méthode d'analyse. Pour les deux types de filtres, ce sont les chlorures qui sont problématiques avant lavage. Les filtres TE-G653 continueront d'être utilisés pour faire l'analyse de ces paramètres.

TABLE VI.4 – Analyses des blancs de filtres effectuées par le Réseau de surveillance de la qualité de l'air (RSQA), Comm. Pers

Chapitre 6

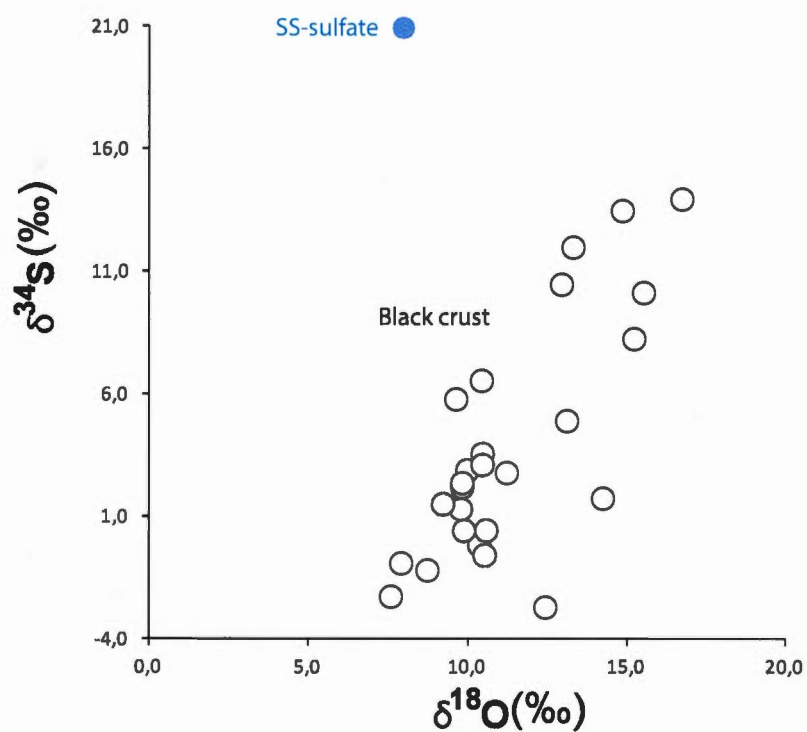
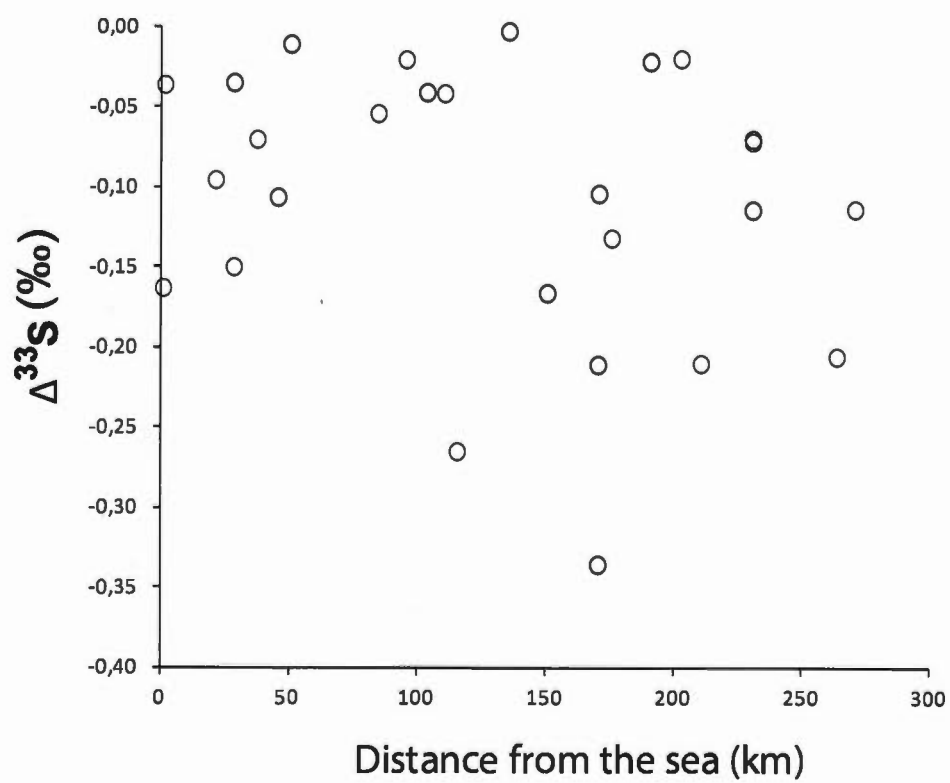
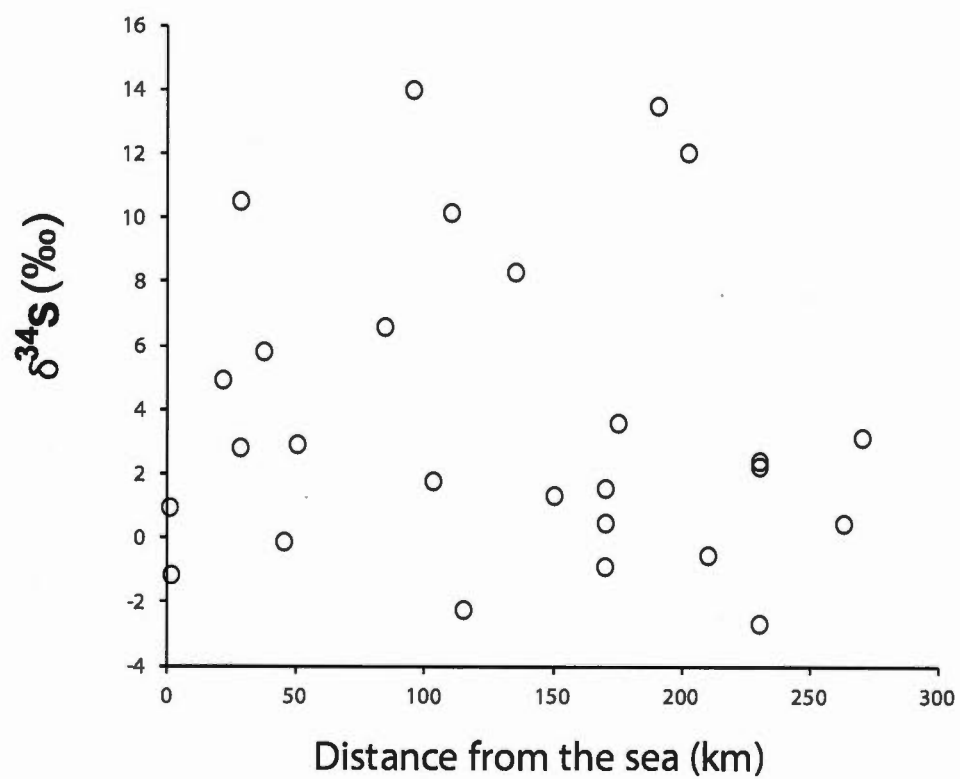


FIGURE VI.12 – Signatures isotopiques des $\delta^{34}\text{S}$ et le $\delta^{18}\text{O}$ dans les sulfins prélevés en France. Les signatures isotopiques de l'oxygène proviennent de (Genot Comm. Pers.)

Échantillons	$\delta^{18}\text{O}$	$\Delta^{17}\text{O}$
	$\pm 0.1\text{‰} (1\sigma)$	$\pm 0.005\text{‰} (1\sigma)$
BU76-1	10.3	1.43
FE76-1	10.3	1.35
FE76-2	8.7	1.19
FE76-3	/	/
FE76-4	/	/
BG76-1	13.1	1.65
CC76-1	9.6	0.25
JU76-1	9.9	0.78
TV27-1	16.7	0.27
MR27-1	11.2	0.84
NO27-1	14.2	1.64
MV95-1	15.5	0.46
MV95-2	/	/
PO78-1	9.7	0.27
MLJ78-1	15.2	0.36
MLJ78-2	/	/
PA14-2	9.2	0.17
PA13-2	7.9	0.81
PA5-1	10.5	0.89
SM94-1	10.4	0.43
BR91-1	14.8	0.18
DR28-1	7.5	0.70
ME77-2	10.5	1.07
AV77-1	9.8	1.03
TO77-1	13.3	0.08
PO77-1	12.4	2.56
NA77-1	9.8	1.42
SE89-1	10.4	0.81
PY89-1	9.8	0.84
BR89-1	/	/

TABLE VI.5 – Compositions isotopiques de l'oxygène mesurées dans les sulfins prélevés dans un transect de la région parisienne de Fécamp à Sens effectuées par les collègues de l'UPMC. (Genot Comm. Pers.)



BIBLIOGRAPHIE

Ville de Montréal, 2015. URL <http://ville.montreal.qc.ca/sel/sypre-consultation/afficherpdf?idDoc=26632&typeDoc=1>.

Manuel Abegglen, BT Brem, M Ellenrieder, L Durdina, T Rindlisbacher, J Wang, U Lohmann, and B Sierau. Chemical characterization of freshly emitted particulate matter from aircraft exhaust using single particle mass spectrometry. *Atmospheric Environment*, 134 :181–197, 2016. ISSN 1352-2310.

Harshit Agrawal, Aniket A Sawant, Karel Jansen, J Wayne Miller, and David R Cocker. Characterization of chemical and particulate emissions from aircraft engines. *Atmospheric Environment*, 42(18) :4380–4392, 2008. ISSN 1352-2310.

Sima Ajdari, Fredrik Normann, Klas Andersson, and Filip Johnsson. Reduced mechanism for nitrogen and sulfur chemistry in pressurized flue gas systems. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 55(19) :5514–5525, 2016. ISSN 0888-5885.

Andrés Alastuey, Xavier Querol, Feliciano Plana, Mar Viana, Carmen R Ruiz, Ana Sánchez de la Campa, Jesús de la Rosa, Enrique Mantilla, and Saul García dos Santos. Identification and chemical characterization of industrial particulate matter sources in southwest spain. *Journal of the Air & Waste Management Association*, 56(7) :993–1006, 2006. ISSN 1096-2247.

Bruce A Albrecht. Aerosols, cloud microphysics, and fractional cloudiness. *Science*, 245(4923) :1227–1230, 1989. ISSN 0036-8075.

B Alexander, R Park, D Jacob, and S Gong. Transition metal-catalyzed oxidation

of atmospheric sulfur : Global implications for the sulfur budget. *Journal of Geophysical Research : Atmospheres*, 114(D2), 2009. ISSN 2156-2202.

Claude J Allègre. *Isotope geology*. Cambridge University Press Cambridge, 2008. ISBN 0521862280.

Matthieu Amor, Vincent Busigny, Pascale Louvat, Alexandre Gélabert, Pierre Cartigny, Mickaël Durand-Dubief, Georges Ona-Nguema, Edouard Alphonandéry, Imène Chebbi, and François Guyot. Mass-dependent and-independent signature of Fe isotopes in magnetotactic bacteria. *Science*, 352(6286) :705–708, 2016.

Alon Amrani. Organosulfur compounds : molecular and isotopic evolution from biota to oil and gas. *Annual Review of Earth and Planetary Sciences*, 42 : 733–768, 2014.

Meinrat O Andreae. Soot carbon and excess fine potassium : Long-range transport of combustion-derived aerosols. *Science*, 220(4602) :1148–1151, 1983. ISSN 0036-8075.

Meinrat O Andreae. Aerosols before pollution. *Science(Washington)*, 315(5808) : 50–51, 2007. ISSN 0036-8075.

Alon Angert, Shimon Rachmilevitch, Eugeni Barkan, and Boaz Luz. Effects of photorespiration, the cytochrome pathway, and the alternative pathway on the triple isotopic composition of atmospheric CO_2 . *Global Biogeochemical Cycles*, 17(1), 2003.

Paulo Artaxo and Hans-Christen Hansson. Size distribution of biogenic aerosol particles from the Amazon basin. *Atmospheric Environment*, 29(3) :393–402, 1995. ISSN 1352-2310.

- Larned B Asprey. The preparation of very pure fluorine gas. *Journal of Fluorine Chemistry*, 7(1-3) :359–361, 1976.
- Alba Badia, Oriol Jorba, Apostolos Voulgarakis, Donald Dabdub, Carlos Pérez García-Pando, Andreas Hilboll, María Gonçalves, and Zavisla Janjic. Description and evaluation of the multiscale online nonhydrostatic atmosphere chemistry model (nmmb-monarch) version 1.0 : gas-phase chemistry at global scale. *Geoscientific Model Development*, 10(2) :609, 2017.
- Alyson M Baergen, Sarah A Styler, Dominik van Pinxteren, Konrad Muller, Hartmut Herrmann, and D James Donaldson. Chemistry of urban grime : Inorganic ion composition of grime vs particles in leipzig, germany. *Environmental science & technology*, 49(21) :12688–12696, 2015.
- Etienne Balan, Pierre Cartigny, Marc Blanchard, Delphine Cabaret, Michele Lazzeri, and Francesco Mauri. Theoretical investigation of the anomalous equilibrium fractionation of multiple sulfur isotopes during adsorption. *Earth and Planetary Science Letters*, 284(1) :88–93, 2009. ISSN 0012-821X.
- H Bardouki, H Liakakou, C Economou, J Sciare, J Smolik, V Zdimas, K Eleftheriadis, M Lazaridis, C Dye, and N Mihalopoulos. Chemical composition of size-resolved atmospheric aerosols in the eastern mediterranean during summer and winter. *Atmospheric Environment*, 37(2) :195–208, 2003. ISSN 1352-2310.
- Melanie Baroni, Joel Savarino, Jihong Cole-Dai, Vinai K Rai, and Mark H Thiemens. Anomalous sulfur isotope compositions of volcanic sulfate over the last millennium in antarctic ice cores. *Journal of Geophysical Research : Atmospheres*, 113(D20), 2008.
- Mélanie Baroni, Mark H Thiemens, Robert J Delmas, and Joël Savarino. Mass-

- independent sulfur isotopic compositions in stratospheric volcanic eruptions. *Science*, 315(5808) :84–87, 2007. ISSN 0036-8075.
- S Becagli, DM Sferlazzo, G Pace, A di Sarra, C Bommarito, G Calzolari, C Ghedini, F Lucarelli, D Meloni, and F Monteleone. Evidence for heavy fuel oil combustion aerosols from chemical analyses at the island of Lampedusa : a possible large role of ships emissions in the Mediterranean. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 12(7) :3479–3492, 2012. ISSN 1680-7316.
- S Becker and AV Hirner. Characterisation of crude oils by carbon and sulphur isotope ratio measurements as a tool for pollution control. *Isotopes in environmental and health studies*, 34(3) :255–264, 1998. ISSN 1025-6016.
- DR Benson, JH Yu, A Markovich, and S-H Lee. Ternary homogeneous nucleation of H_2SO_4 , NH_3 , and H_2O under conditions relevant to the lower troposphere. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 11(10) :4755–4766, 2011.
- L.-H. Young F. R. Kameel Benson, D. R. and S.-H. Lee. Laboratory-measured nucleation rates of sulfuric acid and water binary homogeneous nucleation from the $\text{SO}_2 + \text{OH}$ reaction. *Geophys. Res. Lett.*, 35(11), 2008. URL : [10.1029/2008GL033387](https://doi.org/10.1029/2008GL033387).
- Tore F Berglen, Terje K Berntsen, Ivar SA Isaksen, and Jostein K Sundet. A global model of the coupled sulfur/oxidant chemistry in the troposphere : The sulfur cycle. *Journal of Geophysical Research : Atmospheres*, 109(D19), 2004.
- Torsten Berndt, Tuija Jokinen, Mikko Sipilä, Roy L Mauldin, Hartmut Herrmann, Frank Stratmann, Heikki Junninen, and Markku Kulmala. H_2SO_4 formation from the gas-phase reaction of stabilized Criegee intermediates with SO_2 : Influence of water vapour content and temperature. *Atmospheric Environment*, 89 :603–612, 2014.

- H Berresheim, PH Wine, and DD Davis. Sulfur in the atmosphere. *Composition, Chemistry, and Climate of the Atmosphere*, pages 251–307, 1995.
- Jacob Bigeleisen and Maria Goeppert Mayer. Calculation of equilibrium constants for isotopic exchange reactions. *The Journal of Chemical Physics*, 15(5) :261–267, 1947. ISSN 0021-9606.
- IN Bindeman, JM Eiler, BA Wing, and J Farquhar. Rare sulfur and triple oxygen isotope geochemistry of volcanogenic sulfate aerosols. *Geochimica et cosmochimica acta*, 71(9) :2326–2343, 2007. ISSN 0016-7037.
- Wolfram Birmili, Andrew G Allen, Frederic Bary, and Roy M Harrison. Trace metal concentrations and water solubility in size-fractionated atmospheric particles and influence of road traffic. *Environmental science & technology*, 40(4) : 1144–1153, 2006. ISSN 0013-936X.
- Duncan C Blanchard and Lawrence D Syzdek. Concentration of bacteria in jet drops from bursting bubbles. *Journal of Geophysical Research*, 77(27) :5087–5099, 1972. ISSN 2156-2202.
- Thomas Blunier, Bruce Barnett, Michael L Bender, and Melissa B Hendricks. Biological oxygen productivity during the last 60,000 years from triple oxygen isotope measurements. *Global Biogeochemical Cycles*, 16(3), 2002.
- Cornelus F Botha, Julius Hahn, Jacobus J Pienaar, and Rudi Van Eldik. Kinetics and mechanism of the oxidation of sulfur (iv) by ozone in aqueous solutions. *Atmospheric Environment*, 28(20) :3207–3212, 1994. ISSN 1352-2310.
- D. Boulet and S. Melançon. Bilan environnemental. qualité de l’air à montréal. *Rapport Annuel 2011. Ville de Montréal, Service des infrastructures, du transport et de l’environnement, Direction de l’environnement et du développement*

- durable, Division de la planification et du suivi environnemental, RSQA, page 8, 2011.*
- D. Boulet and S. Melançon. Bilan environnemental. qualité de l'air à montréal. *Rapport Annuel 2013. Ville de Montréal, Service de l'environnement Division de la planification et du suivi environnemental, RSQA, page 8, 2013.*
- Carl Bradbury, KN Bower, TW Choularton, E Swietlicki, W Birmili, A Wiedensohler, B Yuskiewicz, A Berner, U Dusek, and C Dore. Modelling of aerosol modification resulting from passage through a hill cap cloud. *Atmospheric research*, 50(3) :185–204, 1999. ISSN 0169-8095.
- Christian Brandt and Rudi Van Eldik. Kinetics and mechanism of the iron (iii)-catalyzed autoxidation of sulfur (iv) oxides in aqueous solution. the influence of ph, medium and aging. *Transition Metal Chemistry*, 23(6) :667–675, 1998. ISSN 0340-4285.
- D Brus, K Neitola, A-P Hyvärinen, T Petäjä, J Vanhanen, M Sipilä, P Paasonen, M Kulmala, and H Lihavainen. Homogenous nucleation of sulfuric acid and water at close to atmospherically relevant conditions. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 11(11) :5277–5287, 2011.
- Anatoly L Buchachenko. Magnetic isotope effect : nuclear spin control of chemical reactions. *The Journal of Physical Chemistry A*, 105(44) :9995–10011, 2001. ISSN 1089-5639.
- Julie A Calhoun, Timothy S Bates, and Robert J Charlson. Sulfur isotope measurements of submicrometer sulfate aerosol particles over the pacific ocean. *Geophysical Research Letters*, 18(10) :1877–1880, 1991. ISSN 1944-8007.
- Marie Camredon and Bernard Aumont. I-l'ozone troposphérique : production/consommation et régimes chimiques. *2268-3798*, 2007.

- AW Castleman, HR Munkelwitz, and B Manowitz. Isotopic studies of the sulfur component of the stratospheric aerosol layer1, 2. *Tellus*, 26(1-2) :222–234, 1974. ISSN 2153-3490.
- A Elena Charola and Robert Ware. Acid deposition and the deterioration of stone : a brief review of a broad topic. *Geological society, London, special publications*, 205(1) :393–406, 2002.
- Qianjie Chen, Lei Geng, Johan A Schmidt, Zhouqing Xie, Hui Kang, Jordi Dachs, Jihong Cole-Dai, Andrew J Schauer, Madeline G Camp, and Becky Alexander. Isotopic constraints on the role of hypohalous acids in sulfate aerosol formation in the remote marine boundary layer. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 16(17) :11433–11450, 2016. ISSN 1680-7316.
- Zhenyi Chen, Cheng Liu, Wenqing Liu, Tianshu Zhang, and Jin Xu. A synchronous observation of enhanced aerosol and no₂ over beijing, china, in winter 2015. *Science of The Total Environment*, 575 :429–436, 2017.
- Yafang Cheng, Guangjie Zheng, Chao Wei, Qing Mu, Bo Zheng, Zhibin Wang, Meng Gao, Qiang Zhang, Kebin He, Gregory Carmichael, et al. Reactive nitrogen chemistry in aerosol water as a source of sulfate during haze events in china. *Science Advances*, 2(12) :e1601530, 2016.
- Mian Chin and DD Davis. A reanalysis of carbonyl sulfide as a source of stratospheric background sulfur aerosol. *Journal of Geophysical Research : Atmospheres (1984–2012)*, 100(D5) :8993–9005, 1995. ISSN 2156-2202.
- Mian Chin, Dennis L Savoie, Barry J Huebert, Alan R Bandy, Donald C Thornton, Timothy S Bates, Patricia K Quinn, Eric S Saltzman, and Warren J De Bruyn. Atmospheric sulfur cycle simulated in the global model gocart : Comparison

- with field observations and regional budgets. *Journal of geophysical research*, 105(D20), 2000. ISSN 0148-0227.
- D. Core. *Oxygen and sulfur fugacities of granitoids : Implications for ore-forming processes*. Thesis, 2004a.
- Daniel P Core. *Oxygen and sulfur fugacities of granitoids : implications for ore-forming processes*. PhD thesis, The University of Michigan, 2004b.
- Rudolf Criegee. Mechanism of ozonolysis. *Angewandte Chemie International Edition in English*, 14(11) :745–752, 1975.
- Joachim Curtius. Nucleation of atmospheric aerosol particles. *Comptes Rendus Physique*, 7(9) :1027–1045, 2006. ISSN 1631-0705.
- Sebastian O Danielache, Shohei Hattori, Matthew S Johnson, Yuichiro Ueno, Shin-koh Nanbu, and Naohiro Yoshida. Photoabsorption cross-section measurements of 32s, 33s, 34s, and 36s sulfur dioxide for the b1b1-x1a1 absorption band. *Journal of Geophysical Research : Atmospheres*, 117(D24), 2012. ISSN 2156-2202.
- Pier A De Groot. *Handbook of stable isotope analytical techniques*, volume 1. Elsevier, 2004. ISBN 0080533272.
- Peter Deines. A note on intra-elemental isotope effects and the interpretation of non-mass-dependent isotope variations. *Chemical geology*, 199(1) :179–182, 2003. ISSN 0009-2541.
- Robert Delmas, Gérard Mégie, and Vincent-Henri Peuch. *Physique et chimie de l'atmosphère*. Belin, 2005. ISBN 2701137004.
- C Denjean, F Cassola, A Mazzino, S Triquet, S Chevaillier, N Grand, T Bourrianne, G Momboisse, K Sellegri, and A Schwarzenbock. Size distribution and

- optical properties of mineral dust aerosols transported in the western mediterranean. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 16(2) :1081–1104, 2016. ISSN 1680-7316.
- Małorzata Derda, Andrzej Grzegorz Chmielewski, and Janusz Licki. Sulphur isotope compositions of components of coal and s-isotope fractionation during its combustion and flue gas desulphurization. *Isotopes in environmental and health studies*, 43(1) :57–63, 2007. ISSN 1025-6016.
- T Ding, S Valkiers, H Kipphardt, P De Bievre, PDP Taylor, R Gonfiantini, and R Krouse. Calibrated sulfur isotope abundance ratios of three iaea sulfur isotope reference materials and v-cdt with a reassessment of the atomic weight of sulfur. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 65(15) :2433–2437, 2001. ISSN 0016-7037.
- F Echalar, A Gaudichet, H Cachier, and P Artaxo. Aerosol emissions by tropical forest and savanna biomass burning : characteristic trace elements and fluxes. *Geophysical research letters*, 22(22) :3039–3042, 1995. ISSN 0094-8276.
- John Eiler, Pierre Cartigny, Amy E Hofmann, and Alison Piasecki. Non-canonical mass laws in equilibrium isotopic fractionations : Evidence from the vapor pressure isotope effect of sf₆. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 107 :205–219, 2013. ISSN 0016-7037.
- DL Eldridge, W Guo, and J Farquhar. Theoretical estimates of equilibrium sulfur isotope effects in aqueous sulfur systems : Highlighting the role of isomers in the sulfite and sulfoxylate systems. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 195 : 171–200, 2016. ISSN 0016-7037.
- James Farquhar, Huiming Bao, and Mark Thiemens. Atmospheric influence of earth’s earliest sulfur cycle. *Science*, 289(5480) :756–758, 2000a.

James Farquhar, Joel Savarino, Terri L Jackson, and Mark H Thiemens. Evidence of atmospheric sulphur in the martian regolith from sulphur isotopes in meteorites. *Nature*, 404(6773) :50–52, 2000b. ISSN 0028-0836.

James Farquhar, Joel Savarino, Sabine Airieau, and Mark H Thiemens. Observation of wavelength-sensitive mass-independent sulfur isotope effects during so₂ photolysis : Implications for the early atmosphere. *Journal of Geophysical Research : Planets (1991–2012)*, 106(E12) :32829–32839, 2001. ISSN 2156-2202.

James Farquhar, David T Johnston, Boswell A Wing, Kirsten S Habicht, Donald E Canfield, Sabine Airieau, and Mark H Thiemens. Multiple sulphur isotopic interpretations of biosynthetic pathways : implications for biological signatures in the sulphur isotope record. *Geobiology*, 1(1) :27–36, 2003. ISSN 1472-4669.

James Farquhar, John Cliff, Aubrey L Zerkle, Alexey Kamyshny, Simon W Poulton, Mark Claire, David Adams, and Brian Harms. Pathways for neoarchean pyrite formation constrained by mass-independent sulfur isotopes. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 110(44) :17638–17643, 2013.

Vitali E Fioletov and Chris A McLinden. Sulfur dioxide (so₂) vertical column density measurements by pandora spectrometer over the canadian oil sands. *Atmospheric Measurement Techniques*, 9(7) :2961, 2016.

J.R Freney, M.V Ivanov, and H Rodhe. The major biogeochemical cycles and their interactions. *SCOPE report / Scientific committee on problems of the environment*, 21, 1983.

EN Fuller. Schettle. pd, jc giddings. *Industrial and Engineering Chemistry*, 58 : 19–27, 1966.

JS Gaffney, ET Premuzic, and B Manowitz. On the usefulness of sulfur isotope

- ratios in crude oil correlations. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 44(1) :135–139, 1980. ISSN 0016-7037.
- M Gao, GR Carmichael, Y Wang, PE Saide, M Yu, J Xin, Z Liu, and Z Wang. Modeling study of the 2010 regional haze event in the north china plain. *Atmospheric Chemistry & Physics Discussions*, 15(17), 2015.
- Meng Gao, Gregory R Carmichael, Yuesi Wang, Dongsheng Ji, Zirui Liu, and Zifa Wang. Improving simulations of sulfate aerosols during winter haze over northern china : the impacts of heterogeneous oxidation by no₂. *Frontiers of Environmental Science & Engineering*, 10(5) :16, 2016.
- Christian George, Markus Ammann, Barbara D’Anna, DJ Donaldson, and Sergey A Nizkorodov. Heterogeneous photochemistry in the atmosphere. *Chemical reviews*, 115(10) :4218–4258, 2015.
- Roghayeh Ghahremaninezhad, Ann-Lise Norman, Jonathan PD Abbatt, Maurice Lévassieur, and Jennie L Thomas. Biogenic, anthropogenic and sea salt sulfate size-segregated aerosols in the arctic summer. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 16(8) :5191–5202, 2016. ISSN 1680-7316.
- RM Golding. 741. ultraviolet absorption studies of the bisulphite–pyrosulphite equilibrium. *Journal of the Chemical Society (Resumed)*, pages 3711–3716, 1960.
- M Gondwe, M Krol, W Gieskes, W Klaassen, and H De Baar. The contribution of ocean-leaving dms to the global atmospheric burdens of dms, msa, so₂, and nss so₄= . *Global Biogeochemical Cycles*, 17(2), 2003. ISSN 1944-9224.
- Maciej Gorka, Mariusz-Orion Jedrysek, and Dariusz Strapoc. Isotopic composition of sulphates from meteoric precipitation as an indicator of pollutant origin in wrocław (sw poland)†. *Isotopes in environmental and health studies*, 44(2) : 177–188, 2008. ISSN 1025-6016.

Bim Graham, Pascal Guyon, Willy Maenhaut, Philip E Taylor, Martin Ebert, Sabine Matthias-Maser, Olga L Mayol-Bracero, Ricardo HM Godoi, Paulo Artaxo, and Franz X Meixner. Composition and diurnal variability of the natural amazonian aerosol. *Journal of Geophysical Research : Atmospheres*, 108(D24), 2003. ISSN 2156-2202.

Qingjun Guo, Guangxu Zhu, Harald Strauss, Marc Peters, Tongbin Chen, Junxing Yang, Rongfei Wei, Liyan Tian, and Xiaokun Han. Tracing the sources of sulfur in beijing soils with stable sulfur isotopes. *Journal of Geochemical Exploration*, 161 :112–118, 2016. ISSN 0375-6742.

Zhaobing Guo, Zhanqing Li, James Farquhar, Alan J Kaufman, Nanping Wu, Can Li, Russell R Dickerson, and Pucai Wang. Identification of sources and formation processes of atmospheric sulfate by sulfur isotope and scanning electron microscope measurements. *Journal of Geophysical Research : Atmospheres*, 115 (D7), 2010. ISSN 2156-2202.

Pascal Guyon, Bim Graham, Gregory C Roberts, Olga L Mayol-Bracero, Willy Maenhaut, Paulo Artaxo, and Meinrat O Andreae. In-canopy gradients, composition, sources, and optical properties of aerosol over the amazon forest. *Journal of Geophysical Research : Atmospheres*, 108(D18), 2003. ISSN 2156-2202.

Hiroshi Hara and Toshiichi Okita. Importance of photolysis of nitrate in oxidation of atmospheric sulfur dioxide. *Chemistry Letters*, 15(11) :1943–1946, 1986.

E Harris, B Sinha, P Hoppe, JN Crowley, S Ono, and S Foley. Sulfur isotope fractionation during oxidation of sulfur dioxide : gas-phase oxidation by oh radicals and aqueous oxidation by h₂o₂, o₃ and iron catalysis. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 12(1) :407–423, 2012a. ISSN 1680-7316.

E Harris, B Sinha, P Hoppe, S Foley, and S Borrmann. Fractionation of sulfur

isotopes during heterogeneous oxidation of SO_2 on sea salt aerosol : a new tool to investigate non-sea salt sulfate production in the marine boundary layer. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 12(10) :4619–4631, 2012b. ISSN 1680-7316.

E Harris, B Sinha, P Hoppe, and Shuhei Ono. High-precision measurements of ^{33}S and ^{34}S fractionation during SO_2 oxidation reveal causes of seasonality in SO_2 and sulfate isotopic composition. *Environmental science & technology*, 47(21) :12174–12183, 2013a. ISSN 0013-936X.

E Harris, B Sinha, D Van Pinxteren, Andreas Tilgner, Kanneh Wadinga Fomba, Johannes Schneider, Anja Roth, Thomas Gnauk, Benjamin Fahlbusch, and Stephan Mertes. Enhanced role of transition metal ion catalysis during in-cloud oxidation of SO_2 . *Science*, 340(6133) :727–730, 2013b. ISSN 0036-8075.

Hong He, Yuesi Wang, Qingxin Ma, Jinzhu Ma, Biwu Chu, Dongsheng Ji, Guiqian Tang, Chang Liu, Hongxing Zhang, and Jiming Hao. Mineral dust and NO_x promote the conversion of SO_2 to sulfate in heavy pollution days. *Scientific reports*, 4, 2014. ISSN 2045-2322.

Emma Hedberg, Adam Kristensson, Michael Ohlsson, Christer Johansson, Per-Åke Johansson, Erik Swietlicki, Vaclav Vesely, Ulla Wideqvist, and Roger Westerholm. Chemical and physical characterization of emissions from birch wood combustion in a wood stove. *Atmospheric Environment*, 36(30) :4823–4837, 2002. ISSN 1352-2310.

Julian Heicklen, Nelson Kelly, and Kenneth Partymiller. The photophysics and photochemistry of SO_2 . *Reviews of Chemical Intermediates*, 3(3-4) :315–404, 1980. ISSN 0162-7546.

- Hartmut Herrmann. Kinetics of aqueous phase reactions relevant for atmospheric chemistry. *Chemical reviews*, 103(12) :4691–4716, 2003.
- Michael R Hoffmann. Kinetics and mechanisms of chemical reactions in clouds and fogs. 1989.
- Yetang Hong, Hongbin Zhang, and Yongxuan Zhu. Sulfur isotopic characteristics of coal in china and sulfur isotopic fractionation during coal-burning process. *Chinese journal of geochemistry*, 12(1) :51–59, 1993. ISSN 1000-9426.
- Wolfgang Jaeschke. *Multiphase atmospheric chemistry*, pages 3–40. Springer, 1986.
- David T Johnston, Simon W Poulton, Philip W Fralick, Boswell A Wing, Donald E Canfield, and James Farquhar. Evolution of the oceanic sulfur cycle at the end of the paleoproterozoic. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 70(23) :5723–5739, 2006. ISSN 0016-7037.
- David T Johnston, James Farquhar, Kirsten Silvia Habicht, and Donald Eugene Canfield. Sulphur isotopes and the search for life : strategies for identifying sulphur metabolisms in the rock record and beyond. *Geobiology*, 6(5) :425–435, 2008. ISSN 1472-4669.
- James F Kasting. The rise of atmospheric oxygen. *Science*, 293(5531) :819–820, 2001.
- Alan J Kaufman, David T Johnston, James Farquhar, Andrew L Masterson, Timothy W Lyons, Steve Bates, Ariel D Anbar, Gail L Arnold, Jessica Garvin, and Roger Buick. Late archean biospheric oxygenation and atmospheric evolution. *Science*, 317(5846) :1900–1903, 2007.

- Eugene Kim, Philip K Hopke, and Eric S Edgerton. Source identification of atlanta aerosol by positive matrix factorization. *Journal of the Air & Waste Management Association*, 53(6) :731–739, 2003. ISSN 1096-2247.
- JS Kinsey, MD Hays, Y Dong, DC Williams, and R Logan. Chemical characterization of the fine particle emissions from commercial aircraft engines during the aircraft particle emissions experiment (apex) 1 to 3. *Environmental science & technology*, 45(8) :3415–3421, 2011. ISSN 0013-936X.
- Z Klimont, Steven J Smith, and Janusz Cofala. The last decade of global anthropogenic sulfur dioxide : 2000–2011 emissions. *Environmental Research Letters*, 8(1) :014003, 2013. ISSN 1748-9326.
- S Kloster, J Feichter, E Maier-Reimer, KD Six, P Stier, and P Wetzal. Dms cycle in the marine ocean-atmosphere system ? a global model study. *Biogeosciences*, 3(1) :29–51, 2006.
- Mustafa Koçak, Nikos Mihalopoulos, and Nilgün Kubilay. Contributions of natural sources to high pm10 and pm2. 5 events in the eastern mediterranean. *Atmospheric Environment*, 41(18) :3806–3818, 2007. ISSN 1352-2310.
- Jacob Kolodziej. No evidence for s isotope fractionation during so2 oxidation at a continental location. *Journal of Undergraduate Research in Alberta*, 4 :26–35, 2014. ISSN 1927-582X.
- Michael Komárek, Vojtěch Ettler, Vladislav Chrastný, and Martin Mihaljevič. Lead isotopes in environmental sciences : a review. *Environment International*, 34(4) :562–577, 2008. ISSN 0160-4120.
- Markku Kulmala, Hanna Vehkamäki, Tuukka Petäjä, Miikka Dal Maso, Antti Lauri, V-M Kerminen, Wolfram Birmili, and Peter H McMurry. Formation

- and growth rates of ultrafine atmospheric particles : a review of observations. *Journal of Aerosol Science*, 35(2) :143–176, 2004. ISSN 0021-8502.
- J Labidi. *Origine, dynamique et multi-compositions isotopiques du soufre dans le manteau terrestre*. Thesis, 2012.
- Antonio C Lasaga, Tsubasa Otake, Yumiko Watanabe, and Hiroshi Ohmoto. Anomalous fractionation of sulfur isotopes during heterogeneous reactions. *Earth and Planetary Science Letters*, 268(1) :225–238, 2008. ISSN 0012-821X.
- Erwann Le Gendre, Erwan Martin, Benoit Villemant, Pierre Cartigny, and Nelly Assayag. A simple and reliable anion-exchange resin method for sulfate extraction and purification suitable for multiple o-and s-isotope measurements. *Rapid Communications in Mass Spectrometry*, 31(1) :137–144, 2017. ISSN 1097-0231.
- CC-W Lee, JH Savarino, H Cachier, and MH Thiemens. Sulfur (32s, 33s, 34s, 36s) and oxygen (16o, 17o, 18o) isotopic ratios of primary sulfate produced from combustion processes. *Tellus B*, 54(3) :193–200, 2002. ISSN 1600-0889.
- Eddie Lee, Chak K Chan, and Pentti Paatero. Application of positive matrix factorization in source apportionment of particulate pollutants in hong kong. *Atmospheric Environment*, 33(19) :3201–3212, 1999. ISSN 1352-2310.
- Y.N. Lee and S. E. Schwartz. Kinetics of oxidation of aqueous sulfur (iv) by nitrogen dioxide. *Precipitation Scavenging, Dry Deposition, and Resuspension*, 1, 1983.
- J Lelieveld, JS Evans, M Fnais, D Giannadaki, and A Pozzer. The contribution of outdoor air pollution sources to premature mortality on a global scale. *Nature*, 525(7569) :367–371, 2015. ISSN 0028-0836.

- Fok-Yan Thomas Leung. *Elucidation of the origins of stratospheric sulfate aerosols by isotopic methods*. Thesis, 2003.
- Hiram Levy, Larry W Horowitz, M Daniel Schwarzkopf, Yi Ming, Jean-Christophe Golaz, Vaishali Naik, and V Ramaswamy. The roles of aerosol direct and indirect effects in past and future climate change. *Journal of Geophysical Research : Atmospheres*, 118(10) :4521–4532, 2013. ISSN 2169-8996.
- Mang Lin, Zhisheng Zhang, Lin Su, Jason Hill-Falkenthal, Antra Priyadarshi, Qianggong Zhang, Guoshuai Zhang, Shichang Kang, Chuen-Yu Chan, and Mark H Thiemens. Resolving the impact of stratosphere-to-troposphere transport on the sulfur cycle and surface ozone over the tibetan plateau using a cosmogenic ^{35}S tracer. *Journal of Geophysical Research : Atmospheres*, 121(1) : 439–456, 2016. ISSN 2169-8996.
- Amelia F Longo, Yan Feng, Barry Lai, William M Landing, Rachel U Shelley, Athanasios Nenes, Nikolaos Mihalopoulos, Kalliopi Violaki, and Ellery D Ingall. Influence of atmospheric processes on the solubility and composition of iron in saharan dust. *Environmental Science & Technology*, 2016. ISSN 0013-936X.
- James R Lyons. Mass-independent fractionation of sulfur isotopes by isotope-selective photodissociation of SO_2 . *Geophysical Research Letters*, 34(22), 2007. ISSN 1944-8007.
- Timothy W Lyons, Christopher T Reinhard, and Noah J Planavsky. The rise of oxygen in earth/'s early ocean and atmosphere. *Nature*, 506(7488) :307–315, 2014.
- Natalie Mahowald, Timothy D Jickells, Alex R Baker, Paulo Artaxo, Claudia R Benitez-Nelson, Gilles Bergametti, Tami C Bond, Ying Chen, David D Cohen, and Barak Herut. Global distribution of atmospheric phosphorus sources,

- concentrations and deposition rates, and anthropogenic impacts. *Global Biogeochemical Cycles*, 22(4), 2008. ISSN 1944-9224.
- Stefan Markovic, Adina Paytan, Hong Li, and Ulrich G Wortmann. A revised seawater sulfate oxygen isotope record for the last 4myr. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 175 :239–251, 2016.
- Erwan Martin and Ilya Bindeman. Mass-independent isotopic signatures of volcanic sulfate from three supereruption ash deposits in lake tecopa, california. *Earth and Planetary Science Letters*, 282(1) :102–114, 2009. ISSN 0012-821X.
- L Robbin Martin and Michael W Hill. The iron catalyzed oxidation of sulfur : Reconciliation of the literature rates. *Atmospheric Environment (1967)*, 21(6) : 1487–1490, 1987. ISSN 0004-6981.
- Cláudia R Martins, Janete JF Alves, Wanessa BD Carvalho, Cristiane SC Cardoso, and Jailson B de Andrade. Influence of no2 and metal ions on oxidation of aqueous-phase s (iv) in atmospheric concentrations. *Anais da Academia Brasileira de Ciências*, 80(2) :279–290, 2008. ISSN 0001-3765.
- S Mertes, K Lehmann, A Nowak, A Massling, and A Wiedensohler. Link between aerosol hygroscopic growth and droplet activation observed for hill-capped clouds at connected flow conditions during febuko. *Atmospheric Environment*, 39(23) :4247–4256, 2005. ISSN 1352-2310.
- O Möhler, S Büttner, C Linke, M Schnaiter, H Saathoff, O Stetzer, R Wagner, M Krämer, A Mangold, V Ebert, et al. Effect of sulfuric acid coating on heterogeneous ice nucleation by soot aerosol particles. *Journal of Geophysical Research : Atmospheres*, 110(D11), 2005.
- Giuseppe Montana, Luciana Randazzo, Ilaria A Oddo, and Mariano Valenza. The growth of “black crusts” on calcareous building stones in palermo (sicily) : a

- first appraisal of anthropogenic and natural sulphur sources. *Environmental geology*, 56(2) :367–380, 2008. ISSN 0943-0105.
- Giuseppe Montana, Luciana Randazzo, and Paolo Mazzoleni. Natural and anthropogenic sources of total suspended particulate and their contribution to the formation of black crusts on building stone materials of catania (sicily). *Environmental Earth Sciences*, 67(4) :1097–1110, 2012.
- G Myhre, A Grini, and S Metzger. Modelling of nitrate and ammonium-containing aerosols in presence of sea salt. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 6(12) : 4809–4821, 2006. ISSN 1680-7316.
- G Myhre, D Shindell, François-M Bréon, W Collins, J Fuglestedt, Jianping Huang, Dorothy Koch, Jean-François Lamarque, David Lee, and Blanca Mendoza. Anthropogenic and natural radiative forcing. *Climate change*, 423, 2013.
- L Newman and J Forrest. *Sulphur isotope measurements relevant to power plant emissions in the northeastern United States*, volume 43, book section 5, pages 133–176. John Wiley and Sons, 1991.
- Jose Nicolás, Massimo Chiari, Javier Crespo, Isabel Garcia Orellana, Franco Lucarelli, Silvia Nava, Carlos Pastor, and Eduardo Yubero. Quantification of saharan and local dust impact in an arid mediterranean area by the positive matrix factorization (pmf) technique. *Atmospheric Environment*, 42(39) :8872–8882, 2008. ISSN 1352-2310.
- H Nielsen. Isotopic composition of the major contributors to atmospheric sulfur. *Tellus*, 26(1-2) :213–221, 1974. ISSN 2153-3490.
- Ann-Lise Norman, Kurt Anlauf, Katherine Hayden, Bruce Thompson, Jeffrey R Brook, Shao-Meng Li, and Jan Bottenheim. Aerosol sulphate and its oxidation

on the pacific nw coast : S and o isotopes in pm_{2.5}. *Atmospheric Environment*, 40(15) :2676–2689, 2006. ISSN 1352-2310.

Ann-Lise Norman, W Belzer, and L Barrie. Insights into the biogenic contribution to total sulphate in aerosol and precipitation in the fraser valley afforded by isotopes of sulphur and oxygen. *Journal of Geophysical Research : Atmospheres*, 109(D5), 2004. ISSN 2156-2202.

CR Nowlan, RV Martin, S Philip, LN Lamsal, NA Krotkov, EA Marais, S Wang, and Q Zhang. Global dry deposition of nitrogen dioxide and sulfur dioxide inferred from space-based measurements. *Global Biogeochemical Cycles*, 28(10) : 1025–1043, 2014.

Harry Oduro, Brian Harms, Herman O Sintim, Alan J Kaufman, George Cody, and James Farquhar. Evidence of magnetic isotope effects during thermochemical sulfate reduction. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 108 (43) :17635–17638, 2011a. ISSN 0027-8424.

Harry Oduro, Brian Harms, Herman O Sintim, Alan J Kaufman, George Cody, and James Farquhar. Evidence of magnetic isotope effects during thermochemical sulfate reduction. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 108 (43) :17635–17638, 2011b.

Mihaela Olaru, Magdalena Aflori, Bogdana Simionescu, Florica Doroftei, and Lăcrămioara Stratulat. Effect of so₂ dry deposition on porous dolomitic limestones. *Materials*, 3(1) :216–231, 2010.

S Ono, AR Whitehill, and JR Lyons. Contribution of isotopologue self-shielding to sulfur mass-independent fractionation during sulfur dioxide photolysis. *Journal of Geophysical Research : Atmospheres*, 118(5) :2444–2454, 2013.

- Shuhei Ono, Jennifer L Eigenbrode, Alexander A Pavlov, Pushker Kharecha, Douglas Rumble, James F Kasting, and Katherine H Freeman. New insights into Archean sulfur cycle from mass-independent sulfur isotope records from the Hamersley basin, Australia. *Earth and Planetary Science Letters*, 213(1) :15–30, 2003.
- Shuhei Ono, Nicolas J Beukes, Douglas Rumble, and Marilyn L Fogel. Early evolution of atmospheric oxygen from multiple-sulfur and carbon isotope records of the 2.9 Ga Mozaan group of the Pongola Supergroup, Southern Africa. *South African Journal of Geology*, 109(1-2) :97–108, 2006a. ISSN 1012-0750.
- Shuhei Ono, Boswell Wing, David Johnston, James Farquhar, and Douglas Rumble. Mass-dependent fractionation of quadruple stable sulfur isotope system as a new tracer of sulfur biogeochemical cycles. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 70(9) :2238–2252, 2006b. ISSN 0016-7037.
- Shuhei Ono, Boswell Wing, David Johnston, James Farquhar, and Douglas Rumble. Mass-dependent fractionation of quadruple stable sulfur isotope system as a new tracer of sulfur biogeochemical cycles. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 70(9) :2238–2252, 2006c.
- Shuhei Ono, Nicolas J Beukes, and Douglas Rumble. Origin of two distinct multiple-sulfur isotope compositions of pyrite in the 2.5 Ga Klein Naute formation, Griqualand West basin, South Africa. *Precambrian Research*, 169(1) :48–57, 2009.
- Tsubasa Otake, Antonio C Lasaga, and Hiroshi Ohmoto. Ab initio calculations for equilibrium fractionations in multiple sulfur isotope systems. *Chemical Geology*, 249(3) :357–376, 2008. ISSN 0009-2541.
- Pentti Paatero and Unto Tapper. Positive matrix factorization : A non-negative

factor model with optimal utilization of error estimates of data values. *Environmetrics*, 5(2) :111–126, 1994. ISSN 1099-095X.

Joyce E Penner, Robert E Dickinson, and Christine A O'Neill. Effects of aerosol from biomass burning on the global radiation budget. *Science*, 256(5062) : 1432–1434, 1992. ISSN 0036-8075.

Joyce E Penner, Johannes Quaas, Trude Storelvmo, Toshihiko Takemura, Olivier Boucher, Huan Guo, Alf Kirkevåg, Jón Egill Kristjánsson, and Øyvind Seland. Model intercomparison of indirect aerosol effects. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 6(11) :3391–3405, 2006. ISSN 1680-7316.

Leonard Pepkowitz and Edwin Shirley. Microdetection of sulfur. *Analytical Chemistry*, 23(11) :1709–1710, 1951. ISSN 0003-2700.

Alexandre Petroff, Alain Mailliat, Muriel Amielh, and Fabien Anselmet. Aerosol dry deposition on vegetative canopies. part i : review of present knowledge. *Atmospheric Environment*, 42(16) :3625–3653, 2008. ISSN 1352-2310.

JR Pierce, MJ Evans, CE Scott, SD D'Andrea, DK Farmer, Erik Swietlicki, and DV Spracklen. Weak global sensitivity of cloud condensation nuclei and the aerosol indirect effect to criegee+ so 2 chemistry. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 13(6) :3163–3176, 2013.

JS Pozo-Antonio, MFC Pereira, and CSA Rocha. Microscopic characterisation of black crusts on different substrates. *Science of The Total Environment*, 2017.

ET Premuzic, JS Gaffney, and B Manowitz. The importance of sulfur isotope ratios in the differentiation of prudhoe bay crude oils. *Journal of Geochemical Exploration*, 26(2) :151–159, 1986. ISSN 0375-6742.

- K Pye and N Schiavon. Cause of sulphate attack on concrete, render and stone indicated by sulphur isotope ratios. *Nature*, 342(6250) :663–664, 1989.
- Veerabhadran Ramanathan, P. J. Crutzen, T. J. Kiehl, and D. Rosenfeld. Aerosols, climate, and the hydrological cycle. *Science*, 294 :2119–2124, 2001.
- Veerabhadran Ramanathan, C Chung, D Kim, T Bettge, L Buja, JT Kiehl, WM Washington, Q Fu, DR Sikka, and M Wild. Atmospheric brown clouds : Impacts on south asian climate and hydrological cycle. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 102(15) :5326–5333, 2005. ISSN 0027-8424.
- Ashu Rani, DSN Prasad, PVS Madnawat, and KS Gupta. The role of free fall atmospheric dust in catalysing autoxidation of aqueous sulphur dioxide. *Atmospheric Environment. Part A. General Topics*, 26(4) :667–673, 1992. ISSN 0960-1686.
- S Rathnayake and AP Schwab. Chemical and mineralogical characterization of arsenic, lead, cadmium and zinc in a smelter contaminated soil. *Arsenic Research and Global Sustainability : Proceedings of the Sixth International Congress on Arsenic in the Environment (As2016), June 19-23, 2016, Stockholm, Sweden*, page 181, 2016. ISSN 1315629437.
- CE Rees, WJ Jenkins, and Jan Monster. The sulphur isotopic composition of ocean water sulphate. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 42(4) :377–381, 1978. ISSN 0016-7037.
- E Remoundaki, A Bourliva, P Kokkalis, RE Mamouri, A Papayannis, T Grigoratos, C Samara, and M Tsezos. Pm 10 composition during an intense saharan dust transport event over athens (greece). *Science of the Total Environment*, 409(20) :4361–4372, 2011. ISSN 0048-9697.

- ZD Ristovski, ER Jayaratne, M Lim, Godwin A Ayoko, and Lidia Morawska. Influence of diesel fuel sulfur on nanoparticle emissions from city buses. *Environmental science & technology*, 40(4) :1314–1320, 2006.
- T Rivas, S Pozo, and M Paz. Sulphur and oxygen isotope analysis to identify sources of sulphur in gypsum-rich black crusts developed on granites. *Science of the Total Environment*, 482 :137–147, 2014. ISSN 0048-9697.
- Carlos Rodriguez-Navarro and Eduardo Sebastian. Role of particulate matter from vehicle exhaust on porous building stones (limestone) sulfation. *Science of the Total Environment*, 187(2) :79–91, 1996.
- Alvaro B Romero and Mark H Thiemens. Mass-independent sulfur isotopic compositions in present-day sulfate aerosols. *Journal of Geophysical Research : Atmospheres (1984–2012)*, 108(D16), 2003. ISSN 2156-2202.
- RL Rudnick and Shan Gao. Composition of the continental crust. *Treatise on geochemistry*, 3 :659, 2003.
- Silvestro A Ruffolo, Valeria Comite, Mauro F La Russa, Cristina M Belfiore, Donatella Barca, Alessandra Bonazza, Gino M Crisci, Antonino Pezzino, and Cristina Sabbioni. An analysis of the black crusts from the seville cathedral : A challenge to deepen the understanding of the relationships among micro-structure, microchemical features and pollution sources. *Science of the Total Environment*, 502 :157–166, 2015.
- ES Saltzman, GW Brass, and DA Price. The mechanism of sulfate aerosol formation : Chemical and sulfur isotopic evidence. *Geophysical Research Letters*, 10(7) :513–516, 1983. ISSN 1944-8007.
- Golam Sarwar, Kathleen Fahey, Roger Kwok, Robert C Gilliam, Shawn J Roselle, Rohit Mathur, Jian Xue, Jianzhen Yu, and William PL Carter. Potential

- impacts of two SO_2 oxidation pathways on regional sulfate concentrations : aqueous-phase oxidation by NO_2 and gas-phase oxidation by stabilized cregee intermediates. *Atmospheric environment*, 68 :186–197, 2013. ISSN 1352-2310.
- Golam Sarwar, Heather Simon, Kathleen Fahey, Rohit Mathur, Wendy S Goliff, and William R Stockwell. Impact of sulfur dioxide oxidation by stabilized cregee intermediate on sulfate. *Atmospheric Environment*, 85 :204–214, 2014. ISSN 1352-2310.
- J Savarino, A Romero, J Cole-Dai, S Bekki, and MH Thiemens. Uv induced mass-independent sulfur isotope fractionation in stratospheric volcanic sulfate. *Geophysical Research Letters*, 30(21), 2003. ISSN 1944-8007.
- Joël Savarino, Charles CW Lee, and Mark H Thiemens. Laboratory oxygen isotopic study of sulfur (iv) oxidation : Origin of the mass-independent oxygen isotopic anomaly in atmospheric sulfates and sulfate mineral deposits on earth. *Journal of Geophysical Research : Atmospheres (1984–2012)*, 105(D23) :29079–29088, 2000. ISSN 2156-2202.
- Edwin A Schauble. Role of nuclear volume in driving equilibrium stable isotope fractionation of mercury, thallium, and other very heavy elements. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 71(9) :2170–2189, 2007. ISSN 0016-7037.
- John H Seinfeld and Spyros N Pandis. *Atmospheric chemistry and physics : from air pollution to climate change*. John Wiley & Sons, 2012. ISBN 1118591364.
- Robina Shaheen, Mariana M Abaunza, Teresa L Jackson, Justin McCabe, Joël Savarino, and Mark H Thiemens. Large sulfur-isotope anomaly in nonvolcanic sulfate aerosol and its implications for the archean atmosphere. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 111(33) :11979–11983, 2014. ISSN 0027-8424.

S Sharma, R Vingarzan, LA Barrie, A Norman, A Sirois, M Henry, and C DiCenzo.

Concentrations of dimethyl sulfide in the strait of georgia and its impact on the atmospheric sulfur budget of the canadian west coast. *Journal of Geophysical Research : Atmospheres*, 108(D15), 2003.

Yanan Shen, James Farquhar, Hua Zhang, Andrew Masterson, Tonggang Zhang, and Boswell A Wing. Multiple s-isotopic evidence for episodic shoaling of anoxic water during late permian mass extinction. *Nature communications*, 2 :210, 2011.

Steven B Shirey, Pierre Cartigny, Daniel J Frost, Shantanu Keshav, Fabrizio Nestola, Paolo Nimis, D Graham Pearson, Nikolai V Sobolev, and Michael J Walter. Diamonds and the geology of mantle carbon. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, 75(1) :355–421, 2013.

Siegfried Siegesmund, Akos Török, Andre Hüpers, Christian Müller, and Werner Klemm. Mineralogical, geochemical and microfabric evidences of gypsum crusts : a case study from budapest. *Environmental Geology*, 52(2) :385–397, 2007. ISSN 0943-0105.

Haraldur Sigurdsson, Bruce Houghton, Steve McNutt, Hazel Rymer, and John Stix. *The encyclopedia of volcanoes*. Elsevier, 2015. ISBN 0123859395.

M Sipilä, T Jokinen, T Berndt, S Richters, R Makkonen, NM Donahue, RL Mauldin Iii, T Kurtén, P Paasonen, N Sarnela, et al. Reactivity of stabilized criegee intermediates (scis) from isoprene and monoterpene ozonolysis toward so 2 and organic acids. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 14(22) :12143–12153, 2014.

WGN Slinn, L Hasse, BB Hicks, AW Hogan, D Lal, PS Liss, KO Munnich, GA Sehmel, and O Vittori. Some aspects of the transfer of atmospheric trace consti-

- tuents past the air-sea interface. *Atmospheric Environment* (1967), 12(11) : 2055–2087, 1978. ISSN 0004-6981.
- JW Smith and BD Batts. The distribution and isotopic composition of sulfur in coal. *Geochimica et cosmochimica acta*, 38(1) :121–133, 1974. ISSN 0016-7037.
- Steven J Smith, J van Aardenne, Zbigniew Klimont, Robert Joseph Andres, A Volke, and Sabrina Delgado Arias. Anthropogenic sulfur dioxide emissions : 1850–2005. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 11(3) :1101–1116, 2011. ISSN 1680-7316.
- ED Sofen, B Alexander, and SA Kunasek. The impact of anthropogenic emissions on atmospheric sulfate production pathways, oxidants, and ice core $\Delta^{17}\text{O}(\text{SO}_4^{2-})$. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 11(7) :3565–3578, 2011. ISSN 1680-7316.
- JC Spendlove. Industrial, agricultural, and municipal microbial aerosol problems. *Developments in industrial microbiology*, 1974. ISSN 0070-4563.
- Paris DN Svoronos and Thomas J Bruno. Carbonyl sulfide : a review of its chemistry and properties. *Industrial & engineering chemistry research*, 41(22) : 5321–5336, 2002. ISSN 0888-5885.
- Noriyuki Tanaka, Danny M Rye, Yitian Xiao, and Antonio C Lasaga. Use of stable sulfur isotope systematics for evaluating oxidation reaction pathways and in-cloud-scavenging of sulfur dioxide in the atmosphere. *Geophysical research letters*, 21(14) :1519–1522, 1994. ISSN 1944-8007.
- HG Thode, Jan Monster, and HB Dunford. Sulphur isotope geochemistry. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 25(3) :159–174, 1961. ISSN 0016-7037.

E Thomassot, P Cartigny, JW Harris, JP Lorand, C Rollion-Bard, and M Chausidon. Metasomatic diamond growth : A multi-isotope study (13 c, 15 n, 33 s, 34 s) of sulphide inclusions and their host diamonds from jwaneng (botswana). *Earth and Planetary Science Letters*, 282(1) :79–90, 2009.

Claudio Tomasi and Angelo Lupi. Primary and secondary sources of atmospheric aerosol. *Atmospheric Aerosols : Life Cycles and Effects on Air Quality and Climate*, pages 1–86, 2017.

Ákos Török. Black crusts on travertine : factors controlling development and stability. *Environmental Geology*, 56(3-4) :583–594, 2008.

Ákos Török. Black crusts on travertine : factors controlling development and stability. *Environmental geology*, 56(3-4) :583–594, 2008. ISSN 0943-0105.

Nicholas J Turro. Influence of nuclear spin on chemical reactions : magnetic isotope and magnetic field effects (a review). *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 80(2) :609–621, 1983. ISSN 0027-8424.

Randy L Vander Wal, Victoria M Bryg, and Chung-Hsuan Huang. Chemistry characterization of jet aircraft engine particulate matter by xps : Results from apex iii. *Atmospheric Environment*, 2016. ISSN 1352-2310.

Mar Viana, Pieter Hammingh, Augustin Colette, Xavier Querol, Bart Degraeuwe, Ina de Vlieger, and John van Aardenne. Impact of maritime transport emissions on coastal air quality in europe. *Atmospheric Environment*, 90 :96–105, 2014. ISSN 1352-2310.

Guido Visconti. *Aerosols and Clouds*, pages 261–295. Springer, 2016.

Roland von Glasow, Rolf Sander, Andreas Bott, and Paul J Crutzen. Modeling halogen chemistry in the marine boundary layer 2. interactions with sulfur and

- the cloud-covered mbl. *Journal of Geophysical Research : Atmospheres*, 107 (D17), 2002.
- MA Wadleigh, HP Schwarcz, and JR Kramer. Isotopic evidence for the origin of sulphate in coastal rain. *Tellus B*, 48(1) :44–59, 1996. ISSN 1600-0889.
- Stephen M Wall, Walter John, and Joseph L Ondo. Measurement of aerosol size distributions for nitrate and major ionic species. *Atmospheric Environment (1967)*, 22(8) :1649–1656, 1988. ISSN 0004-6981.
- Gehui Wang, Renyi Zhang, Mario E Gomez, Lingxiao Yang, Misti Levy Zamora, Min Hu, Yun Lin, Jianfei Peng, Song Guo, Jingjing Meng, et al. Persistent sulfate formation from london fog to chinese haze. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 113(48) :13630–13635, 2016.
- Vivian Wasiuta, Melissa J Lafrenière, Ann-Lise Norman, and Meredith G Hastings. Summer deposition of sulfate and reactive nitrogen to two alpine valleys in the canadian rocky mountains. *Atmospheric Environment*, 101 :270–285, 2015. ISSN 1352-2310.
- KT Whitby. Physical characterization of aerosols. *Methods and standards for environmental measurement*, 464 :165–172, 1977.
- Andrew R Whitehill and Shuhei Ono. Excitation band dependence of sulfur isotope mass-independent fractionation during photochemistry of sulfur dioxide using broadband light sources. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 94 :238–253, 2012.
- Andrew R Whitehill, Changjian Xie, Xixi Hu, Daiqian Xie, Hua Guo, and Shuhei Ono. Vibronic origin of sulfur mass-independent isotope effect in photoexcitation of so₂ and the implications to the early earth’s atmosphere. *Proceedings*

of the *National Academy of Sciences*, 110(44) :17697–17702, 2013. ISSN 0027-8424.

Martin J Whitehouse. Multiple sulfur isotope determination by sims : Evaluation of reference sulfides for $\delta^{33}\text{S}$ with observations and a case study on the determination of $\delta^{36}\text{S}$. *Geostandards and Geoanalytical Research*, 37(1) :19–33, 2013.

Peter Wählin, Ruwim Berkowicz, and Finn Palmgren. Characterisation of traffic-generated particulate matter in copenhagen. *Atmospheric Environment*, 40(12) :2151–2159, 2006. ISSN 1352-2310.

David Widory, Stéphane Roy, Yvon Le Moullec, Ghislaine Goupil, Alain Cocherie, and Catherine Guerrot. The origin of atmospheric particles in paris : a view through carbon and lead isotopes. *Atmospheric Environment*, 38(7) :953–961, 2004. ISSN 1352-2310.

Jenny PS Wong, Shouming Zhou, and Jonathan PD Abbatt. Changes in secondary organic aerosol composition and mass due to photolysis : relative humidity dependence. *The Journal of Physical Chemistry A*, 119(19) :4309–4316, 2014.

WHO World Health Organization.

WHO World Health Organization. Ambient (outdoor) air pollution in cities database 2016. 2016. URL http://www.who.int/phe/health_topics/outdoorair/databases/cities/en/.

Yuning Xie, Aijun Ding, Wei Nie, Huiting Mao, Ximeng Qi, Xin Huang, Zheng Xu, Veli-Matti Kerminen, Tuukka Petäjä, and Xuguang Chi. Enhanced sulfate formation by nitrogen dioxide : Implications from in situ observations at the sorpes station. *Journal of Geophysical Research : Atmospheres*, 120(24) :12679–12694, 2015. ISSN 2169-8996.

Edward D Young, Albert Galy, and Hiroko Nagahara. Kinetic and equilibrium mass-dependent isotope fractionation laws in nature and their geochemical and cosmochemical significance. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 66(6) :1095–1104, 2002. ISSN 0016-7037.

JH Zollner, WA Glasoe, B Panta, KK Carlson, PH McMurry, and DR Hanson. Sulfuric acid nucleation : power dependencies, variation with relative humidity, and effect of bases. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 12(10) :4399–4411, 2012.